α,ω-Substituierte Polyene, mögliche Grundelemente einer molekularen Elektronik

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Wolfgang Göhring
aus Villingen-Schwenningen

1987

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0049

α,ω-Substituierte Polyene, mögliche Grundelemente einer molekularen Elektronik

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Wolfgang Göhring
aus Villingen-Schwenningen

1987

Tag der mündlichen Prüfung:	25. August 1987
Dekan:	Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. E. Bayer

Meinen Eltern,
für Michaela und Jonas

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I.	Einleitung	1
I.1.	Molekulare Elektronik	1
I.2.	Aufgabenstellung	3
II.	Synthesemöglichkeiten	5
II.1.	Syntheseplan	8
II.2.	Wittigreaktion	10
III.	Synthese und Charakterisierung von Polyenen mit Donator- und Akzeptorgruppen	16
III.1.	Carbonylgruppe als Akzeptor mit Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoffdonator, verschiedene Polyenkettenlängen	16
	III.1.1. IR-Spektren	18
	III.1.2. ^{1}H-NMR-Spektren	19
	III.1.3. ^{13}C-NMR-Spektren	27
	III.1.4. 2D-^{1}H-NMR-Spektren	30
III.2.	Dicyanogruppe als Akzeptor mit Schwefel- und Stickstoffdonator	38
	III.2.1. IR-Spektren	38
	III.2.2. ^{1}H-NMR-Spektren	39
	III.2.3. ^{13}C-NMR-Spektren	40
	III.2.3. 2D-^{1}H-NMR-Spektren	43
III.3.	Nitrogruppe als Akzeptor mit Sauerstoff- und Schwefeldonator	45
	III.3.1. IR-Spektren	45
	III.3.2. ^{1}H-NMR-Spektren	46
III.4.	UV-VIS-Spektroskopie	48

Seite

IV. Synthese von Bixindialdehyd aus Bixin 56

IV.1. Versuche zur partiellen Reduktion von Methylbixin (24) 59

V. Ausblick 63

VI. Zusammenfassung 67

VII. Experimenteller Teil 69

VII.1. Allgemeine Vorbemerkungen 69
VII.2. Synthese der α-, ω-substituierten Polyene 70
VII.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von 7-(4-Methylthiophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al(13) 7-(4-Methoxyphenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al(12) 7-(Julolidyl-7,8'-diapocarotin-8'-al(10) 70
VII.2.2. 5-Julolidyl-18-nor-5,6'-diapocarotin-6'-al (11) 74
VII.2.3. 11-Julolidyl-11,12'-diapocarotin-12'-al(9) 76
VII.2.4. 7-(4-Cyanophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al (21) 78
VII.2.5. Arbeitsvorschrift für 7-(4-Methylthiophenyl)-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin(16) und 7-Julolidyl-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin(15) 79
VII.2.6. Arbeitsvorschrift für 7(4-Methylthiophenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'-diapocarotin(18), 7-(4-Methoxyphenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'-diapocarotin(17) 82

Seite

VII.3. Phosphoniumsalze und Phosphonate 84
VII.3.1. Julolidylmethylentriphenylphosphoniumjodid 84
VII.3.2. 4-Methylthiophenylmethylenphosphoniumchlorid 85
VII.3.3. 4-Methylthiobenzylchlorid 85
VII.3.4. 4-Methoxyphenylmethylentriphenylphosphoniumbromid 86
VII.3.5. 4-Methoxybenzylbromid 86
VII.3.6. 4-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester 87
VII.3.7. 4-N,N-Dimethylaminophenyl-dicyanoethen 87
VII.4. Synthesen zur Darstellung von Bixindialdehyd (2) 88
VII.4.1. Reinigung von Bixin 88
VII.4.2. Isomerisierung von Bixin 88
VII.4.3. Methylbixin 88
VII.4.4. Versuch zur direkten Überführung von Methylbixin in Norbixindinitril 89
VII.4.5. Norbixindiamid 90
VII.4.6. Norbixindinitril 91
VII.4.7. Bixindialdehyd 94
VII.5. Versuche zur partiellen Reduktion von Methylbixin 95
VII.5.1. Reduktion mit Natrium-bis-ethoxymethoxyaluminiumhydrid 95
VII.5.2. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid 96
VII.5.3. Reduktion mit modifiziertem SMEAH 97
VII.5.4. Reduktion mit Bis-N-Methylpiperazinylaluminiumhydrid 99

VIII. Literaturliste 100

Danksagung 107

Lebenslauf 109

I. EINLEITUNG

I.1. Molekulare Elektronik

Molekulare Elektronik bedeutet, daß die Speicherung von Daten und deren logische Verarbeitung, wie sie heute durch hochintegrierte Halbleiterbauelemente bewerkstelligt wird, von strukturell geeigneten Molekülen, entsprechend untereinander verknüpft, ausgeführt wird (1). Anstöße für diesen Gedanken kommen vom Studium biologischer Systeme, in denen Energiespeicherung, Energie- und Elektronentransfer mit Hilfe von Molekülen, in freilich komplexen Strukturen und hoch kompartimentierten Systemen abläuft. Die Vorschläge mit Molekülen Elektronik zu betreiben, sind bisher Abbildungen der Binärtechnik auf Molekülstrukturen. Eine Diode als Molekül gestaltet (Abb. 1), besteht aus einem Elektronendonator (n-dotierter Halbleiter), Elektronenakzeptor (p-dotierter Halbleiter) und als "Sperrschicht" dient ein starres gesättigtes Kohlenstoffgerüst. Theoretische Rechnungen zeigen, daß dieses Molekül in ein elektri-

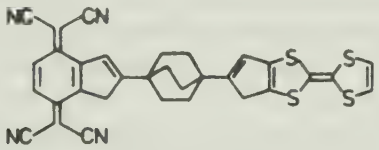


Abb. 1: Molekulare Diode

sches Feld gebracht, die Strom-Spannungscharakteristik einer Diode aufweist (2). Photochrome Moleküle, wie z.B. Salicylidenanilin, die durch elektronische Anregung reversibel in zwei verschiedene Isomere überführt werden können (siehe Abb. 2), sind ebenfalls als Grundbausteine für eine molekulare Elektronik vorgeschlagen worden (3).

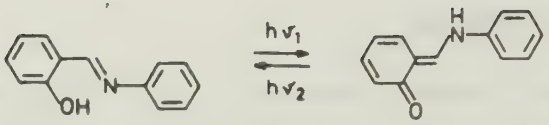


Abb. 2: Optisches Schalten mit photochromen Molekülen

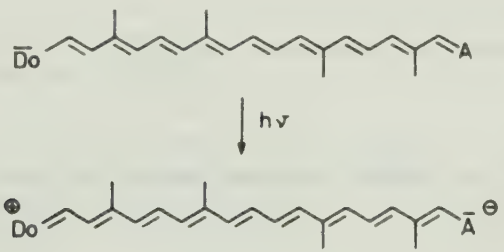
Ein weiteres wichtiges Element ist, wenn man die Abbildung von der Halbleitertechnologie auf die Molekülstruktur fortführt, ein Molekül, welches die Informationsübermittlung zwischen bistabilen Molekülen, Dioden usw. herstellt. Vorgeschlagen werden dazu organische Materialien mit intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Polymere mit ausgedehntem konjugiertem π-System, also Polyazetylen, Polypyrrol oder Poly-p-phenylen. Am intensivsten untersucht ist Polyazetylen, das als Prototyp der metallisch leitfähigen Polymere betrachtet wird (4). Messungen der Photoleitung an orientiertem Polyazetylen zeigen, daß Polyene als molekulare Drähte für die Informationsübertragung vorstellbar sind (5). Die ersten Experimente müssen zunächst an elementaren Grundbausteinen durchgeführt werden, ehe der nächste Schritt, der einfachen Verknüpfung vorgenommen werden kann. Große Probleme gibt es zu bewältigen, wenn Moleküle zu Funktionseinheiten wie Datenspeichern oder Logikschaltkreisen angeordnet werden sollen. Ein Ansatzpunkt dafür könnte die Organisation von Molekülen mit der Langmuir-Blodgett-Technik (6) oder bei micellaren Systemen sein (7). Ein ebenfalls schwieriger Punkt betrifft die gezielte Kommunikation mit Molekülaggregaten. Wie ein Interface aussehen könnte, ist noch völlig unklar.

Eine grundsätzlich andere Idee möchte, ausgehend von den Möglichkeiten der Gentechnologie, zur molekularen Elek-

tronik kommen (8). Indem Bakterien mit gezielten Änderungen ihrer DNA versehen werden, sollen diese die komplexen Strukturen hervorbringen, die für die synthetische Chemie bisher unerreichbar sind. Es ist jedoch, z.B. bis heute nicht klar, wie das Wechselspiel aussieht von Aminosäuresequenz des Proteins mit seiner dreidimensionalen Anordnung und dessen enzymatischer Funktion. Proteine am Schreibtisch zu entwerfen, die eine vorhersagbare Funktion erfüllen und von einer DNA-Sequenz im Bakterium exprimieren zu lassen, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich. Damit muß eine wichtige Voraussetzung für diesen Vorschlag erst noch erforscht werden.

I.2. Aufgabenstellung

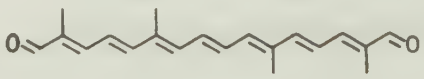
Hintergrund dieser Arbeit bildet die Frage, ob Polyene als elementare Bausteine für die molekulare Elektronik tauglich sind (9). Dies soll an Polyenen studiert werden, die an den Enden mit einem Elektronendonator und einem Akzeptor versehen sind. Untersucht werden soll, ob der Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor bei elektronischer Anregung über das System konjugierter Doppelbindungen erfolgt. Idealisiert zeigt Abb. 3 diesen Vorgang:
Abb. 3



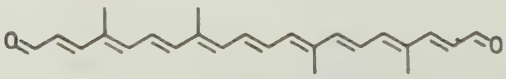
Möglichkeiten diese Anregung zu messen, bieten sich an über die nichtlineare Optik. Organische Verbindungen mit Dona-

tor- und einem Akzeptorsubstituenten haben eine asymmetrische Ladungsverteilung, die zu großen nichtlinearen Effekten zweiter Ordnung führen. Der Koeffizient β, der ein Maß für den Ladungstransfer ist, kann z.B. durch die EFISH-Methode (electric-field-induced second-harmonic generation) gemessen werden (10). In einem anderen Experiment kann versucht werden, die Änderung einer Akzeptorschwingung, z.B. -C=O, -C≡N-Streckschwingung, bei elektronischer Anregung des Polyens zu bestimmen (11). Ist der Ladungstransfer sehr ausgeprägt, wie in Abb. 3 skizziert, sollte im IR-Spektrum des angeregten Moleküls die -C=O oder -C≡N-Absorptionsbande nahezu verschwinden und als -C-O bzw. -C=N-Schwingung in Erscheinung treten.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt bei der Synthese von Polyenen, wie sie schematisch Abb. 3 zeigt, und deren Charakterisierung durch UV-VIS-Absorptionsspektren in organischen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Als Ausgangsverbindungen werden Carotinoide gewählt. Die Totalsynthese dieser Naturstoffklasse wird seit über 40 Jahren intensiv bearbeitet (12, 13) und ist in vielen Fällen bis zu großtechnischen Synthesen ausgereift. Mit Polyendialdehyden, wie Crocetindialdehyd (1) und Bixindialdehyd (2) sind günstige Voraussetzungen vorhanden,



1



2

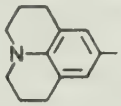
um Donator- oder Akzeptorgruppen unter Knüpfung einer C=C-Doppelbindung einzuführen. Crocetindialdehyd kann als technisches Produkt von der Firma Hoffmann-La Roche bezogen

werden und für Bixindialdehyd wird im 2. Teil dieser Arbeit ein neuer Syntheseweg ausgehend vom natürlichen Bixin aufgezeigt.

Als Akzeptoren und Donatorengruppen werden einfache funktionelle Gruppen gewählt. Die Polyene werden mit Donatoren und Akzeptoren unterschiedlicher "Stärke" versehen. Eine Orientierung gibt folgende Übersicht (Schema 1):
Schema 1

Donatorenreihe:

$$-OAc > -OH > -NHAc > -OCH_3 > -SH > -NH_2 >$$

$$-SCH_3 > -NHCH_3 > -N(CH_3)_2 >$$ 

Akzeptorenreihe:

$$-CO_2^- > -NO > -CHO > -CONH_2 > -CO_2CH_3 >$$
$$-CO_2H > -SOCH_3 > -COCH_3 > -CN > -SOCF_3 >$$
$$-NO_2 > -SO_2CF_3$$

in der Donatoren und Akzeptoren mit steigender Wirksamkeit angeordnet sind. Die "Stärke" der Donatoren kann mit ihrem Ionisationspotential korreliert werden. Für die Akzeptoren ist die Hammett σ-Konstante ein geeignetes Maß (14).

II. Synthesemöglichkeiten

Um an die Stelle der Carbonylgruppe eines Ketons oder Aldehyds eine C=C-Doppelbindung zu bringen, sind mehrere Reaktionen anwendbar (Schema 2).

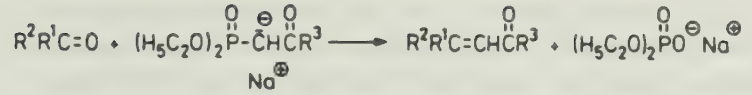
Schema 2: Carbonylolefinierung

Die überragende Bedeutung kommt der Carbonylolefinierung nach Wittig zu (16). Diese Reaktion ist auch die wichtigste zum Aufbau von Polyenketten (12). Ein Alkylenphosphoran wird mit einem Keton oder Aldehyd zu dem entsprechenden Olefin (Polyen) unter Eliminierung von Phosphanoxid verknüpft,

$$R^2R^1C{=}O + R_3P{=}CR^3R^4 \longrightarrow R^2R^1C{=}CR^3R^4 + R_3PO$$

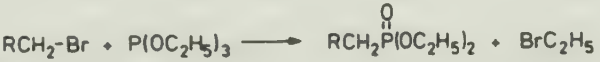
Die Reaktionsbedingungen sind mild, die Lage der C=C-Doppelbindung ist eindeutig festgelegt. Die üblicherweise verwendeten Triphenylphosphoniumalkylene werden leicht durch Behandlung von Triphenylphosphoniumsalzen mit geeigneten Basen erhalten. Die quartären Phosphoniumverbindungen lassen sich einfach aus gängigen Verbindungsklassen, wie Halogeniden oder Alkoholen, herstellen.

Eine wertvolle Ergänzung zur Wittigreaktion bildet die Variante nach Horner bzw. Wadsworth-Emmons (16). Dabei werden statt der Triphenylphosphoniumverbindungen, Phosphonate verwendet. Die Carbanionen dieser Verbindungsklasse sind reaktiver als die korrespondierenden Triphenylphosphorane und deshalb wichtig bei Resten, die in α-Stellung mit elektronenziehenden Funktionen, wie Carbonyl- oder Cyanogruppen substituiert sind (Schema 3).

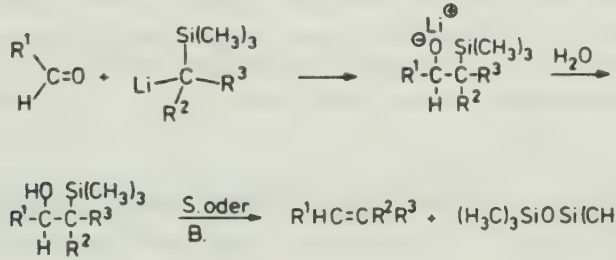


Schema 3

Das Reaktionsgemisch läßt sich relativ leicht aufarbeiten, weil der Phosphatester wasserlöslich ist. Die Phosphonate können meistens über die Michaelis-Arbusov Reaktion dargestellt werden, durch Reaktion der Alkylhalogenide mit Triethylphosphit:



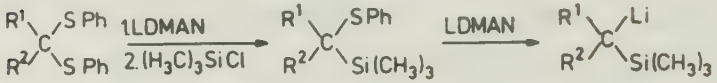
Die wichtigste Alternative zur Wittigreaktion und ihrer Varianten ist die Methode von Peterson (17). Hierbei werden α-Lithiosilane mit Ketonen oder Aldehyden zur Reaktion gebracht, Schema 4:

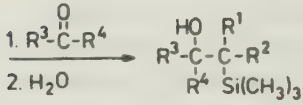


Die β-Hydroxysilane in ihren diastereomeren Formen können isoliert und getrennt werden. Bei saurer Aufarbeitung verläuft die Olefinbildung über die anti-, bei basischer Aufarbeitung über die syn-Eliminierung. Dadurch ist im Prinzip eine stereoselektive Alkensynthese möglich, obwohl der Additionsschritt des α-Lithiosilans an die Carbonylgruppe

unselektiv erfolgt. Wichtig für die Petersonreaktion ist die Möglichkeit, α-Lithiosilane nach einer allgemein anwendbaren Methode zu gewinnen, besonders wenn keine weiteren funktionellen Gruppen im α-Lithiosilan vorhanden sind. Ausgehend von Diphenylthioacetalen bzw. Ketalen können durch Reduktion mit Lithium-1-(dimethylamino)-naphthalid und nachfolgender Behandlung mit Trimethylchlorsilan die α-(Phenylthio)silane erzeugt werden, die in einer zweiten reduktiven Lithiierung zu den α-Lithiosilanen abreagieren (18) (Schema 5).

Schema 5

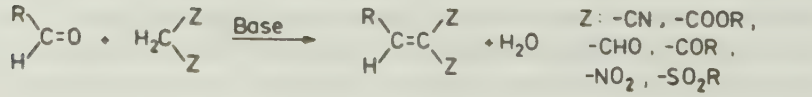




LDMAN: Lithium-1-(dimetylamino)-naphthalid

Ylide können auch mit Organoboranen erzeugt werden. Dabei erwies sich die Dimesitylborgruppe geeignet in α- Stellung ein Carbanion zu stabilisieren. Nucleophile Addition an Ketone und Aldehyde liefert hoch stereoselektiv trans-Olefine (19).

Wenn Elektronenakzeptoren an die Polyenkette geheftet werden sollen, bietet sich auch die Knoevenagelkondensation an, (20):

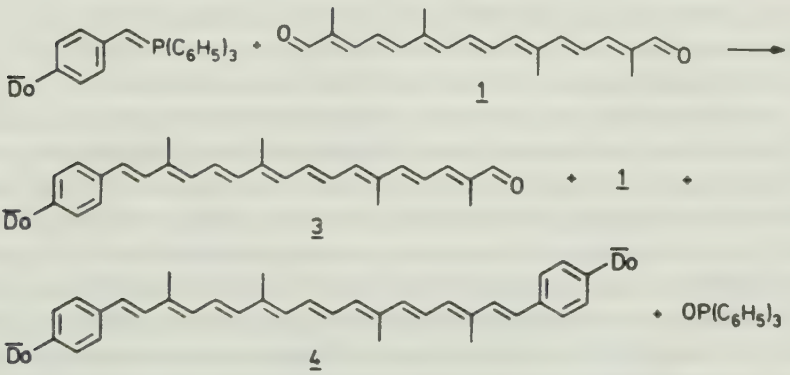


Eine entsprechende Reaktion mit einem Phosphoniumalkylen auszuführen ist nicht mehr möglich, weil ein Ylid mit zwei elektronenziehenden Gruppen in α-Stellung keine Reaktivität weder gegenüber Ketonen noch Aldehyden besitzt.

Syntheseplan

Angewendet wird für die Synthese der Polyene dieser Arbeit die Wittigreaktion, da die Ausgangsverbindungen einfach zugänglich sind. Eine Reihe von Polyenen mit der Carbonylgruppe als Akzeptor läßt sich herstellen, wenn der symmetrische Polyendialdehyd mit Donatorbenzyltriphenylphosphoranen umgesetzt wird; Schema 6 mit Crocetindialdehyd (1) formuliert:

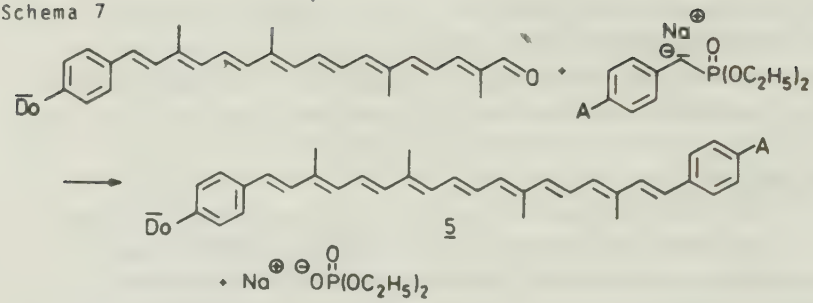
Schema 6



Die Trennung des Produktgemisches kann durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) erfolgen.

Die Donatorbenzylidenpolyenaldelyde (3) können weiter umgesetzt werden, z.B. nach der Horner-Emmons-Variante, um die Akzeptorkomponente einzuführen (Schema 7),

Schema 7



oder durch Knoevenagelreaktion, mit Malondinitril als starkem Elektronenakzeptor.

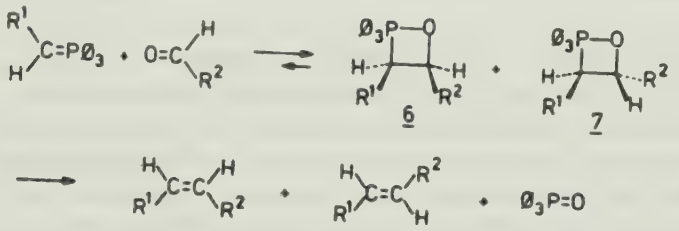
II.2. Wittigreaktion

Im folgenden wird näher auf die Wittigreaktion eingegangen, wobei die Stereochemie der Reaktion interessiert und die Anwendung bei Polyendialdehyden, der Carotinoidklasse.

Die Phosphorylide können in mesomeriestabilisierte und nicht stabilisierte unterteilt werden. Eine Estergruppe oder Nitrilrest in α-Stellung zum negativ geladenen Kohlenstoffatom vermindert die Reaktivität dieser Ylide so stark, daß sie isoliert werden können und an der Luft beständig sind. Zwischen den stabilen Yliden und den reaktiven Yliden vom Typ der Triphenylphosphoniumalkanide stehen die mäßig Mesomerie stabilisierten Ylide, z.B. Triphenylphosphoniumbenzylid oder Triphenylphosphoniumchlormethylid. Nach den experimentellen Ergebnissen läßt sich folgende grobe Einteilung bezüglich der Stereochemie, der gebildeten Olefine vornehmen (21). Stabilisierte Ylide geben bevorzugt E-Olefine, während Ylide mit moderater Reaktivität Z,E-Olefingemische ergeben mit nahezu gleichen Anteilen der beiden Isomeren. Nicht stabilisierte Ylide geben bei optimierten Bedingungen (22) hohe Z-Selektivität.

Im salzfreien Medium, d.h. ohne in Ether lösliche Lithiumsalze entstehen aus Carbonylverbindung und Ylid Z, E-Oxaphosphetane (6, 7). Dies sind die einzigen metastabilen Zwischenstufen, die durch ^{31}P-NMR bei tiefen Temperaturen nachweisbar sind (23). Die Betainzwischenstufen sind nicht nachweisbar und existieren nur als Lithiumsalzaddukte, wenn eine Organolithiumverbindung als Base eingesetzt wird (24) Schema 8.

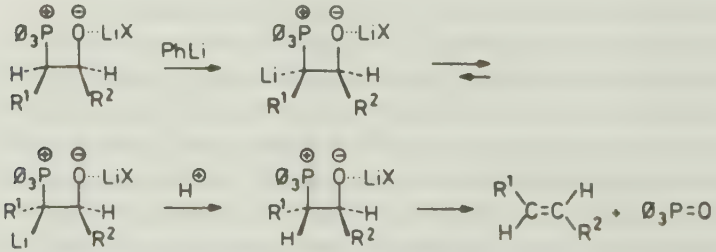
Schema 8



Die Oxaphosphetane, die z.B. bei Verwendung aromatischer Aldehyde im Gleichgewicht mit Ylid und Carbonylverbindung stehen, zerfallen durch syn-Eliminierung irreversibel in Triphenylphosphanoxid und Z,E-Olefine. Bei reaktiven Yliden wird die Stereochemie durch den Anlagerungsschritt von Ylid und Carbonylverbindung bestimmt und gibt hochselektiv Z-Olefine. Dabei kann die Carbonylkomponente beliebig gestaltet sein, aromatische, verzweigte oder unverzweigte aliphatische Reste tragen. Wesentlich ist, daß keine anorganischen Salze an der Reaktion beteiligt sind. Daneben spielt das Lösungsmittel und die strikte Einhaltung der Reaktionstemperatur (-75°C oder -100°C) eine wichtige Rolle. Überraschenderweise bildet sich das thermodynamisch weniger stabile cis-Oxaphosphetan stereoselektiv, das dann zum Z-Olefin und Triphenylphosphanoxid übergeht. Für die Z-Selektivität sind offensichtlich die Phenylgruppen am Phosphoratom verantwortlich, was an Molekülmodellen veran-

schaulicht werden kann. Wenn das Ylid sich in der sterisch am wenigsten gehinderten Konformation befindet, nähert sich der Aldehyd von der "Leeseite" des Ylids. Ersetzt man die Phenylreste am Phosphor durch Ethylgruppen, geht die hohe Z-Selektivität verloren (25). Dieses Modell erklärt auch, weshalb Verzweigungen des Restes im Ylid die cis-Selektivität vermindert, während Verzweigungen beim Aldehyd die Stereoselektivität verbessern. Weiterhin sollten sterisch anspruchsvollere Reste am Phosphor zu höherer cis-Selektivität führen (26).

Mit reaktiven Yliden ist wegen der schnellen Bildung und relativen Stabilität der Reaktionszwischenstufen eine intramolekulare Epimerisierung über Betainylide möglich, die wegen des energetischen Unterschiedes von erythro- und threo-Form hoch selektiv zu E-Alkenen führt (24). Dabei werden die bei -78°C gebildeten Betain-Lithiumsalz-Addukte mit einem zweiten Äquivalent Organolithiumreagenz zum β-Oxidoylid deprotoniert. Da lithiumorganische Verbindungen rasche Inversionen an sp^3-konfigurierten C-Atomen zeigen, werden die diastereomeren Betainylide schnell ineinander übergeführt. Zugabe eines Protonendonators gibt das stabilere threo-Betain-LiX-Addukt, das dann zum E-Olefin umgewandelt wird:

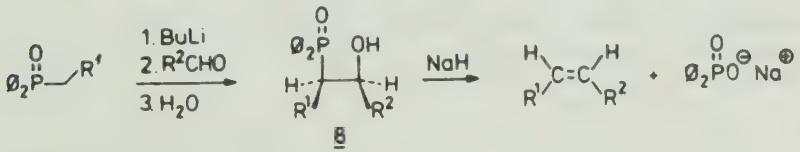


Phosphorylide mit moderierter Reaktivität reagieren nur langsam und reversibel mit einem Aldehyd; darum eignet sich oben geschildertes Verfahren zur E-selektiven Carbonylolefinierung für diese Ylidklasse nicht.

Wenn stabile Ylide oder solche mit moderierter Reaktivität mit Aldehyden zu Reaktion gebracht werden, können keine Zwischenstufen abgefangen noch spektroskopisch erfaßt werden (27). Die Lebensdauer der Zwischenprodukte ist extrem kurz. Die E-Stereoselektivität bei stabilen Yliden rührt daher, daß die Reaktanden zur E,Z-Oxaphosphetanen oder zwitterionischen erythro-, threo-Betainen zusammentreten. Diese stehen über die Ausgangsverbindungen im Gleichgewicht. Das E-Oxaphosphetan bzw. threo-Epimer wird nun bevorzugt zum E-Olefin umgesetzt und über das vorgelagerte Gleichgewicht nachgebildet.

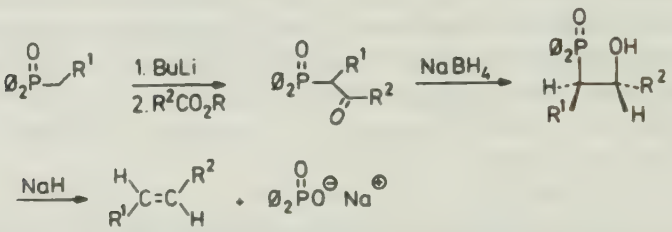
Mit den Phosphoryliden moderierter Reaktivität befindet man sich in einer empfindlichen Balance von geschwindigkeitshemmenden und beschleunigenden Effekten. Es ist folglich schwer, die Stereochemie der Carbonylolefinierung zu kontrollieren. Nur, wenn andere Substituenten anstelle der Phenylgruppen am Phosphor eingeführt werden, können in einigen Fällen selektiv E-Alkene synthetisiert werden (21).

Die Horner-Variante der Wittigreaktion bietet eine Möglichkeit, selektiv Z- und E-Alkene herzustellen (28), weil die β-Hydroxyphosphanoxide (8) isolierbare Zwischenstufen sind. Bei der Z-selektiven Alkensynthese wird das PO-Carbanion bei -78°C mit der Carbonylkomponente zur Reaktion gebracht. Bevorzugt bildet sich dabei der erythro-Alkohol, der vom threo-Isomer getrennt wird und nachfolgend mit NaH als Base zum Z-Olefin überführt werden kann:



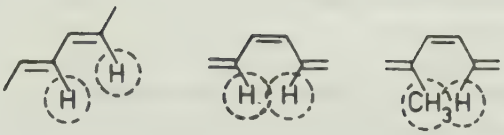
8

Die E-selektive Alkensynthese geht ebenso vom PO-Ylid aus, das nun aber acyliert wird. Reduktion der Ketofunktion ergibt selektiv das threo-Hydroxyphosphanoxid, welches z.B. chromatographisch vom erythro-Isomer getrennt und dann - wie oben - zum E-Alken umgewandelt wird:

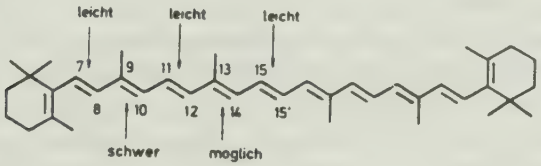


Wird die Carbonylolefinierung bei Carotinoiden angewendet, ist die stereoselektive Synthese von Z-Doppelbindungen nur von Bedeutung, wenn bereits in einem Reaktanden die Z-Geometrie vorgebildet ist (29); denn meistens sind die Ylide mäßig stabilisiert und keine Kontrolle über die Stereochemie erreichbar. Ergibt andererseits die Wittigreaktion Z, E-Isomerengemische, kommt man in vielen Fällen durch Isomerisierung - oft genügt Erwärmen der Farbstofflösung mit Jod oder Belichten - zur thermodynamisch stabileren all-trans Form (30). Bei Carotinoiden werden zwei Typen von Z-Doppelbindungen unterschieden (31), die wegen der stereochemischen Verhältnisse verschieden stabil sind. Die Z-Konfiguration mit geringer sterischer Hinderung, wenn zwei H-Atome benachbart sind, und der Fall, wenn eine Methylgruppe zu einem H-Atom benachbart ist, mit starker Wechselwirkung (Schema 9).

Schema 9



An ß-Carotin kann exemplarisch verdeutlicht werden, wie leicht oder schwierig Isomerisierungen von C=C-Doppelbindungen vorgenommenn werden können (32):



Bei Carbonylolefinierungen an Crocetindialdehyd (1) wird die 7,8-Doppelbindung geknüpft; es ist also eine labile Z-Doppelbindung zu erwarten. Bei Bixindialdehyd (2) dagegen eine relativ stabile Z-Konfiguration.

III. Synthese und Charakterisierung von Polyenen mit Donator- und Akzeptorgruppen

III.1. Carbonylgruppe als Akzeptor mit Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoffdonator, verschiedene Polyenkettenlängen.

Als Ausgangspolyene werden Bixindialdehyd 2 (6,6'-Diapocarotin-6,6'-dial(C_{24})), Crocetindialdehyd 1 (8,8'-Diapocarotin-8,8'dial(C_{20})) und 2,7-Dimethylocta-2,4,6-trien-1,8-dial 14 (s. Seite 18) (12,12'-Diapocarotin-12,12'-dial (C_{10})) eingesetzt. Die Synthese folgt dem Reaktionsschema wie es Schema 6 (s. Seite 9) zeigt. Die Donatorfunktion wird mit entsprechend funktionalisierten Benzylidentriphenylphosphoranen bzw. im Falle des Stickstoffdonators mit einem Julolidinderivat (s. Seite 84, Abb. 48) eingeführt.

Damit die Carbonylolefinierung möglichst viel Monopolyenaldehyd liefert, wird die mit BuLi generierte Ylidlösung zur Dialdehydlösung langsam zugetropft. Dabei erweist sich der Überschuß von 1,2 Äquivalenten Ylid als optimal. Das Stoffmengenverhältnis der drei Produkte im Reaktionsgemisch beträgt durchschnittlich nach der chromatographischen Trennung 3 Teile Monopolyenaldehyd 3, 1 Teil Produkt mit doppelter Carbonylolefinierung 4 und 1 Teil Ausgangsdialdehyd. Gibt man 1,5 Äquivalente Ylid zu, nimmt die Stoffmenge des doppelt donatorsubstituierten Polyens zu, der Monopolyenaldehyd schon erheblich ab (1:2,5:1,3). Eine Ausnahme bildet die Reaktion des Julolidylmethyliden-triphenyphosphorans mit dem C_{10}-Dialdehyd. Bei dieser Umsetzung erhält man den Monopolyenaldehyd in 50% Ausbeute bezogen auf den C_{10}-Dialdehyd. Das Produkt, an welchem beide C=O-Gruppen abreagieren, läßt sich nach der chromatographischen Trennung mit 3% Ausbeute isolieren. Die Trennung des Gemisches erfolgt mit Flash-Chromatographie (33). Kieselgel

ist die stationäre Phase, als mobile Phase eignet sich ein Gemisch aus Dichlormethan und Essigsäureethylester im Verhältnis von 30:1 oder 60:1. Bei einer Rohproduktmenge von 0,5-0,8 g wird die Trennung mit 300 g Kieselgel und einer Säule von 4 cm Durchmesser und 58 cm Länge durchgeführt. Ein günstigeres Verfahren zur Trennung des Reaktionsgemisches ist die Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (34, 35, 36), weil dabei die Trennsäulen immer wieder verwendbar sind. Recht schnell lassen sich MPLC-Säulen herstellen, wenn sie trocken gepackt werden (37). Man erreicht keine hohe Bodenzahl (ca.1000) und keinen guten Symmetriefaktor, kann aber die Separation der einzelnen Fraktionen, wie sie mit der Dünnschichtchromatographie erzielt wird, reproduzieren. Bei 0,5-0,8 g Rohproduktmenge erfolgt die Trennung auf einer Säule mit 4,9 cm Durchmesser und 46 cm Länge. Die benötigte Menge Kieselgel beträgt ca. 430 g.

Versuche mit der Dünnschichtchromatographie Z, E-Isomere aufzutrennen, sind nicht gelungen. Ebenso wird dies nicht erreicht auf den MPLC-Säulen, auch dann nicht, wenn die Säulenpackung mit der Sedimentationstechnik (34) erfolgt, die wesentlich höhere Bodenzahlen (7000- 10000) und sehr gute Symmetriefaktoren (~1,05) ergibt.

Die NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen zeigen jedoch das Vorhandensein von E-, Z-Isomerengemischen. Das Verhältnis der Z-, E-Isomeren ist hier nicht unbedingt nur die Folge der Reaktion von Dialdehyd mit dem Phosphorylid, sondern kann ebenso durch die nachfolgenden Reinigungsprozeduren beeinflußt sein und der Ausführung aller Arbeiten bei Tageslicht, d.h. Isomerisierungen instabiler Z-Doppelbindungen nach der Reaktion können nicht ausgeschlossen werden. Das Verhältnis der beiden Isomeren kann aus den NMR-Daten abgeschätzt werden und wird im Abschnitt über die Diskussion der NMR-Spektren besprochen.

III.1.1. IR-Spektren

Die wichtigsten Daten aus den Schwingungsspektren (Abbildungen derselben befinden sich im experimentellen Teil) der dargestellten Verbindungen 9 - 13 sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Dazu sind in Tabelle 2 Werte der eingesetzten Dialdehyde 14, 1, 2 zum Vergleich angeführt.

Tabelle 1:

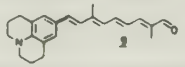
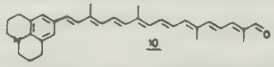
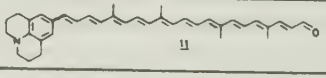
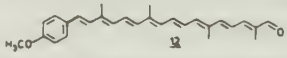
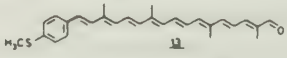
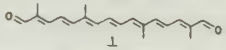
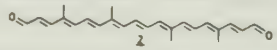
Verbindung	ν(C=O) (cm^{-1})	ν(C=C) (cm^{-1})	ν(C-N) (cm^{-1})	ν(CH def.) (cm^{-1})
 9	1660 s	1610 s 1555 vs 1510 s	1315 vs	957 m 947 m
 10	1665 vs	1605 s 1590 m 1510 vs	1310 vs	960 m 955 m
 11	1669 vs	1600 s 1578 s 1504 s	1312 vs	965 s
			ν(C-O)	
 12	1675 vs	1609 s 1595 m 1510 s	1250 s	962 s
 13	1678 vs	1609 s 1585 m 1565 m 1515 m		966 s

Tabelle 2:

Verbindung	ν(C=O) (cm^{-1})	ν(C=C) (cm^{-1})	ν(CH def.) (cm^{-1})
14	1675 vs	1660 vs 1622 s	1000 vs 970 s
 1	1665 vs	1606 s 1568 s	972 s 950 s
 2	1673 vs	1594 m 1555 s	971 m

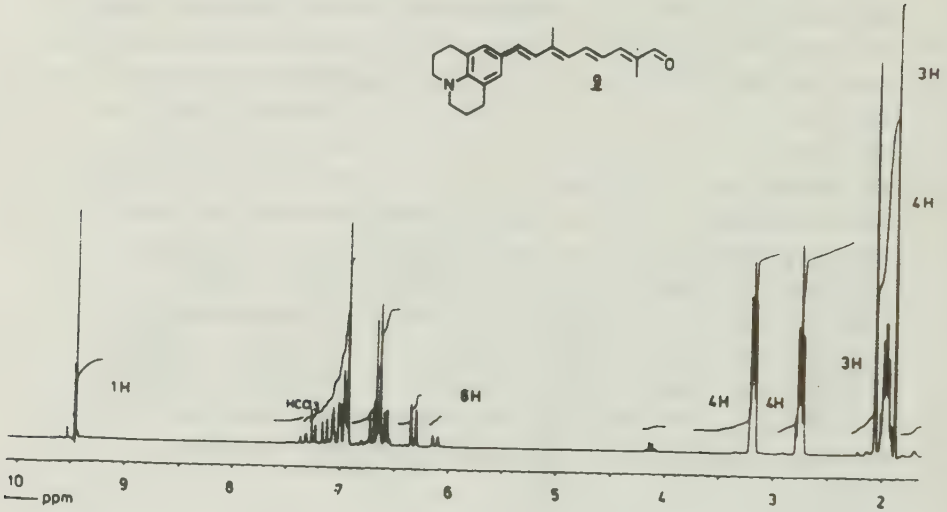
Die Konstitution der neu dargestellten Verbindungen ist in diesen Daten bereits deutlich erkennbar. Die C=O-Streckschwingung der Verbindung 9 ist am weitesten nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der Einfluß des Sickstoffdonators erscheint hier am stärksten und gleicht dem beim Dimethylaminozimtaldehyd (ν(C=O):1660 cm^{-1})(38). Bei aromatischen Aminen kann die C-N-Streckschwingung im Bereich von 1360 cm^{-1} - 1250 cm^{-1} auftreten, je nach Bindungscharakter. Mit zunehmendem Doppelbindungscharakter nimmt auch die Wellenzahl der C-N-Streckschwingung zu (39). Mit 1315 cm^{-1} bei Verbindung 9 ist der Doppelbindungscharakter am stärksten ausgeprägt. Bei Apocarotinoiden eignet sich der Bereich der C-H-Deformationsschwingungen nicht, um cis-, trans-Isomere zu erkennen. Bei all-trans Carotinoiden wird ungefähr bei 965 cm^{-1} ein scharfen Peak gefunden, der bei cis-Isomeren, z.B. 15 cis-β Carotin, in ein Dublett aufgespalten wird. Ein ähnliches Verhalten zeigen aber auch Polyenketten, die mit C=O-Gruppen konjugiert sind (29).

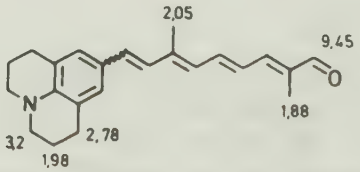
III.1.2. ^{1}H-NMR-Spektren

Die hier aufgeführten ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren sind mit einem 250 MHz Gerät aufgenommen worden. Zunächst wird eine Übersicht gegeben mit den einfachen Signalzuordnungen und Auswertung der Integration über den NMR-Signalen. Ausserdem werden die Verhältnisse von E:Z Isomeren, wie sie bei der Synthese und nachfolgenden chromatographischen Trennung auftreten, abgeschätzt. In einem zweiten Teil wird versucht, auch die Konfiguration der neu geknüpften C=C-Doppelbindungen zu bestimmen. Streng kann dies nur gelingen, wenn eine vollständige Zuordnung der ^{1}H-NMR-Signale im olefinischen Bereich vorgenommen wird. Dazu werden auch 2D-NMR-Experimente herangezogen.

Abb. 4 gibt das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung 9 wieder und Zuordnungen aus der Lage, Multiplizität und Integration der Signale:

Abb. 4



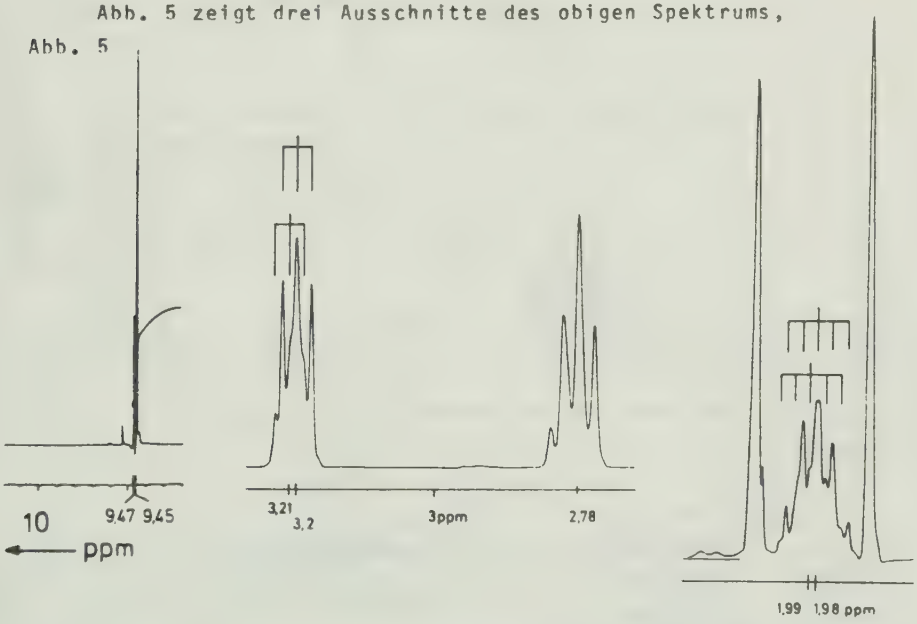


Die Zuordnung der Methylprotonen im Julolidylrest, insbesondere der Protonen in α-Stellung zum tertiären Stickstoff und der benzylischen Protonen, ist nicht unmittelbar klar. Verbindung 11 gibt durch ein Phänomen eine Hilfe, das eigenartigerweise bei 9 und 10 nicht auftritt. Bei 25°C sind die Absorptionen der Methylenprotonen stark verbreitert und ohne Struktur. Bei erhöhter Probentemperatur werden die Signale wieder schmal und erhalten ihre

Struktur gemäß den ^{1}H-^{1}H-Kopplungen (Triplett, Quintett) und zwar sind bei 35°C die Signale bei 1,96 und 2,74 ppm in ihrer Struktur wieder erkennbar, während die Absorption bei 3,16 ppm noch strukturlos ist. Vermutlich spielt das Quadrupolmoment des ^{14}N-Kernes eine Rolle, das sich auf die benachbarten Protonen am stärksten auswirkt. Daher werden die Methylenprotonen in α-Stellung zum Stickstoff niedrigerem Feld gegenüber den benzylischen Protonen zugewiesen. Die Zuordnung der Methylgruppen kann mit Hilfe von bekannten NMR-Daten anderer Carotinoide erfolgen, z.B. bei Dimethyloctatriendial (14) erscheint die Absorption der beiden Methylgruppen bei 1,87 ppm. (40).

Abb. 5 zeigt drei Ausschnitte des obigen Spektrums,

Abb. 5



die verdeutlichen, daß ein Isomergemisch vorliegt. Man erkennt zwei ineinander liegende Quintetts (1,99 und 1,98ppm)

bzw. bei 3,21 und 3,2 ppm zwei Tripletts mit unterschiedlicher Signalintensität. Aus den beiden ^{1}H-Signalen im aldehydischen Bereich läßt sich ein Verhältnis der beiden Isomeren von 3,2:1 abschätzen, wobei zunächst davon ausgegangen wird, daß die all-trans Form überwiegend vorliegt (s. auch "cis-Peak" im UV-VIS-Spektrum von 9 (29), Seite 78, Abb. 41).

In Abb. 6 ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung 10

Abb. 6

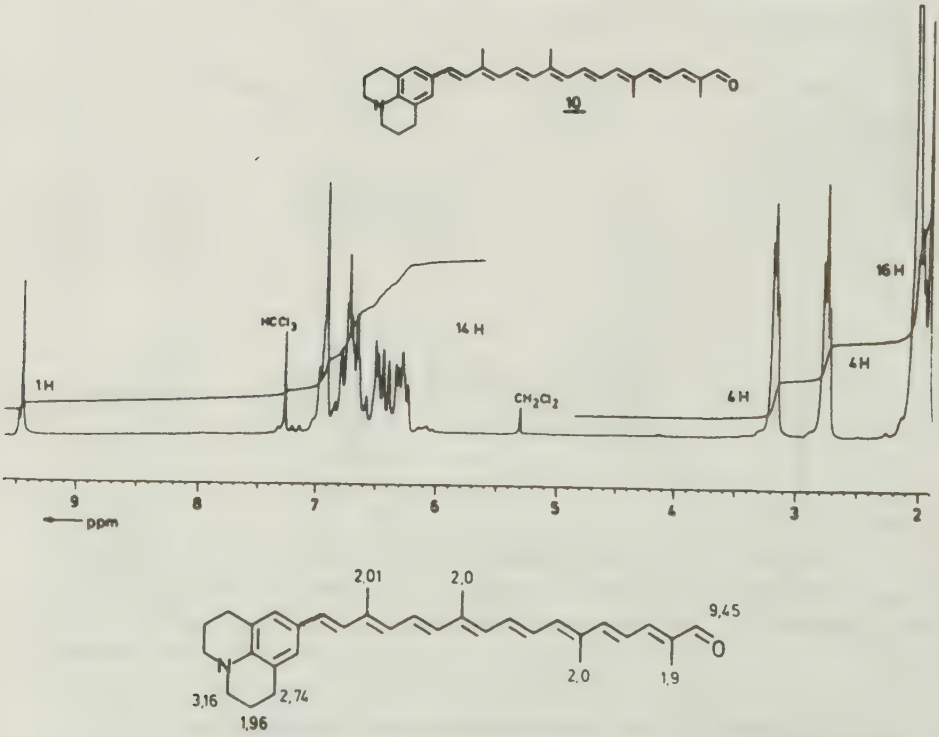
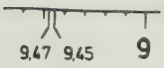


Abb. 7

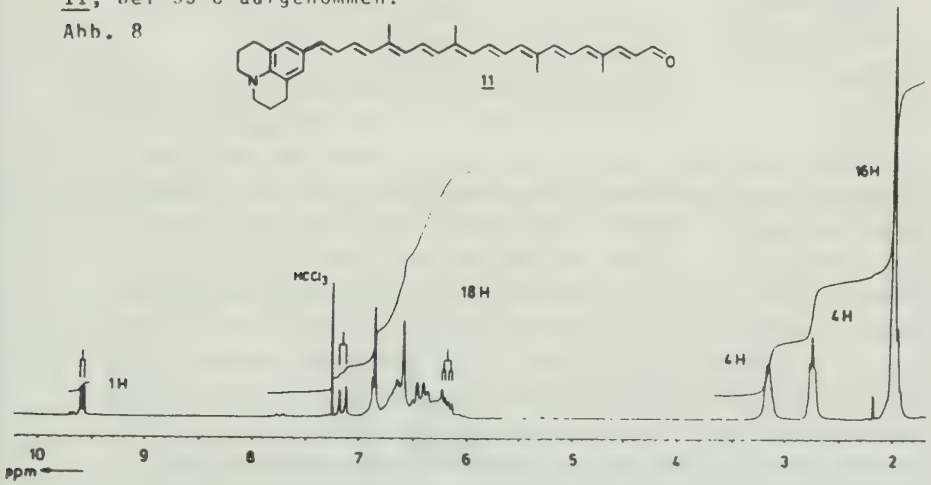


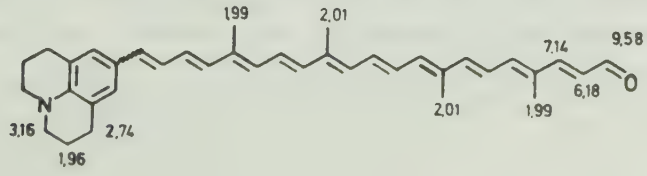
gezeigt, mit erster Zuordnung. Im Bereich der Methylgruppen und des Methylenquintettes vom Julolidinrest ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. Den einzigen Hinweis auf ein E-, Z-Isomerengemisch gibt in diesem Spektrum das Signal im Aldehydbereich, (Abb. 7):

Aus der Integration läßt sich ein Verhältnis von ungefähr 14:1 angeben.

Bei Abb. 8 handelt es sich um das ^{1}H-NMR-Spektrum von 11, bei 55°C aufgenommen:

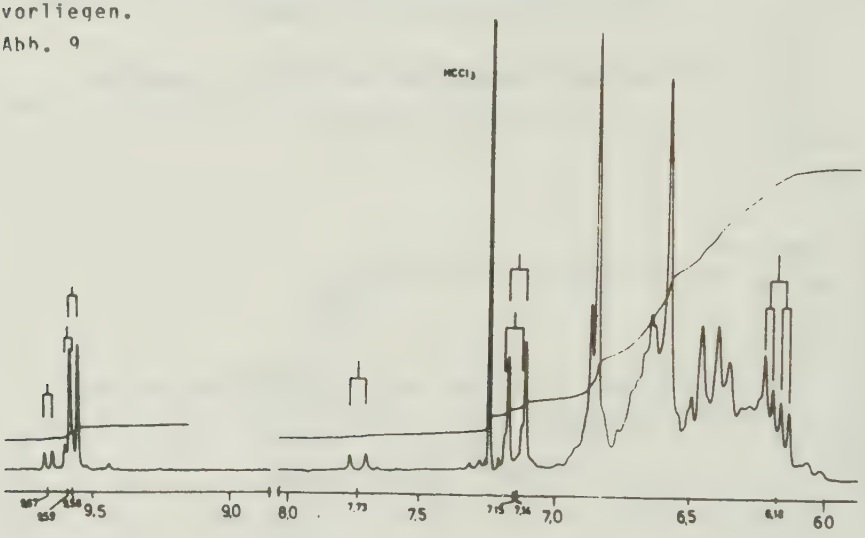
Abb. 8





Auch hier ist die Zuordnung der Signale im Bereich der Methylgruppen nicht genau möglich. Der Einfluß des ^{14}N-Kernes auf die ^{1}H-^{1}H-Kopplungen ist noch nicht völlig zurückgedrängt, wie bei 3,16 ppm deutlich zu sehen ist. Das nächste Bild (Abb. 9) verdeutlicht, daß auch hier trans-, cis-Isomere vorliegen.

Abb. 9



Außerdem läßt sich die Lage der α, β-^{1}H-Kerne relativ zur Carbonylgruppe bestimmen (AB-System). Das α-Proton bildet ein Doppeldublett ($^{3}J(H,H)$=15,2Hz, $^{3}J(H,CHO)$=7,6Hz) bei 6,18 ppm. Bei 7,14 ppm liegt das Dublett des β-Protons mit der Kopplungskonstante, die typisch für die E-Konfiguration der dazwischenliegenden C=C-Doppelbindung ist. Zwei weitere Isomere werden durch die Signale im aldehydischen Bereich, beim Dublett des β-Protons (7,15 ppm) und dem Dublett um 7,73 ppm nahegelegt. Wobei das Aldehydproton mit 9,59 ppm und das Dublett bei 7,15 ppm der cis-Form der neu geknüpften C=C-Doppelbindung zugerechnet werden (E:Z ungefähr 9:1). Die Signale bei 9,67 ppm und 7,73 ppm entsprechen dem 9-cis-Isomer (Numerierung der C-Atome bei Carotinoiden, siehe Sei-

te 15 bzw. (74)) oder einer γδ-Z-Doppelbindung von der Carbonylgruppe aus gezählt. Dadurch liegt das β-Proton in einem Bereich, in dem es von der dritten Doppelbindung vom Ende der Polyenkette entschirmt wird. Beim 9-Z-Methylbixin erscheint dieses Dublett bei 8,02 ppm und im 9-Z-Bixindinitril bei 7,71 ppm. Die Ursache für das Auftreten des 9-Z- Isomers von 11 kann darin liegen, daß bereits beim Bixindialdehyd das 9-cis-Isomer in geringer Menge vorlag, da dieser aus natürlichem Bixin hergestellt wurde (siehe unten). Das Verhältnis zur all-trans-Verbindung wird aus der Integration mit 1:6 abgeschätzt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 12 (Abb. 10) sind die Signale der Methylgruppen gut aufgelöst und leicht zuzuordnen. Bei den aromatischen Protonen wird die Zuordnung der Resonanzsignale

Abb. 10:

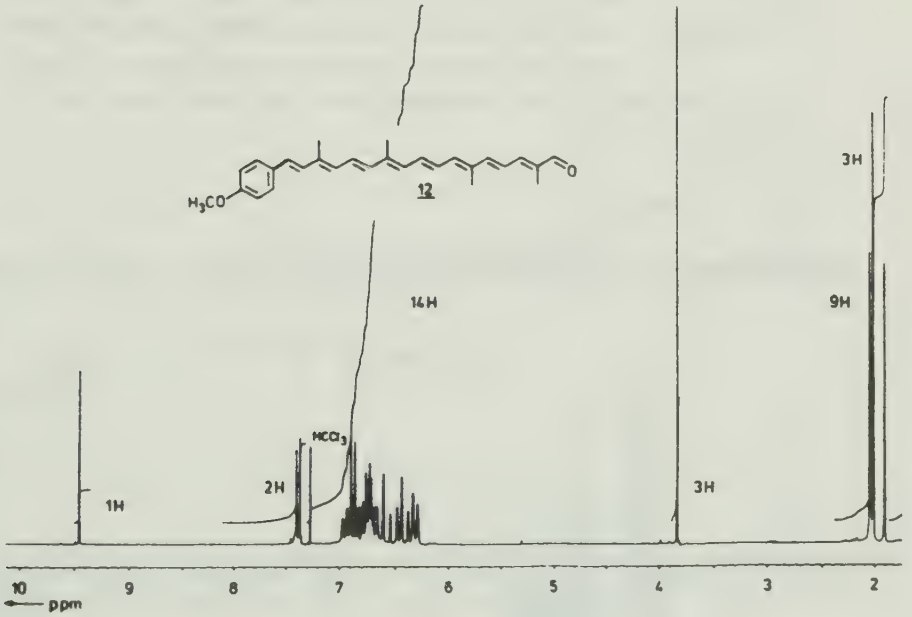
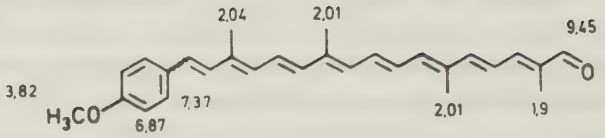


Abb. 11 zu Abb. 10



des Anisols (41) als Vergleich herangezogen. Bei diesem System wird ebenfalls deutlich, daß ein zweites Isomer in geringer Menge vorliegt, wenn man z.B. die Absorptionslinie der Methoxygruppe näher betrachtet, siehe Abb. 11:
Es ist ein zweites Signal bei 3,83 ppm mit geringerer Intensität zu erkennen. Das Mengenverhältnis aus der Integration ermittelt, beträgt 16:1.

Bei 13 sind die Zuordnungen ähnlich vorzunehmen (Abb. 12). Wobei in diesem Spektrum keine Hinweise auf ein zweites Isomer vorliegen, weder bei der Absorption des Aldehydprotons noch der Thiomethylgruppe.

Abb. 12

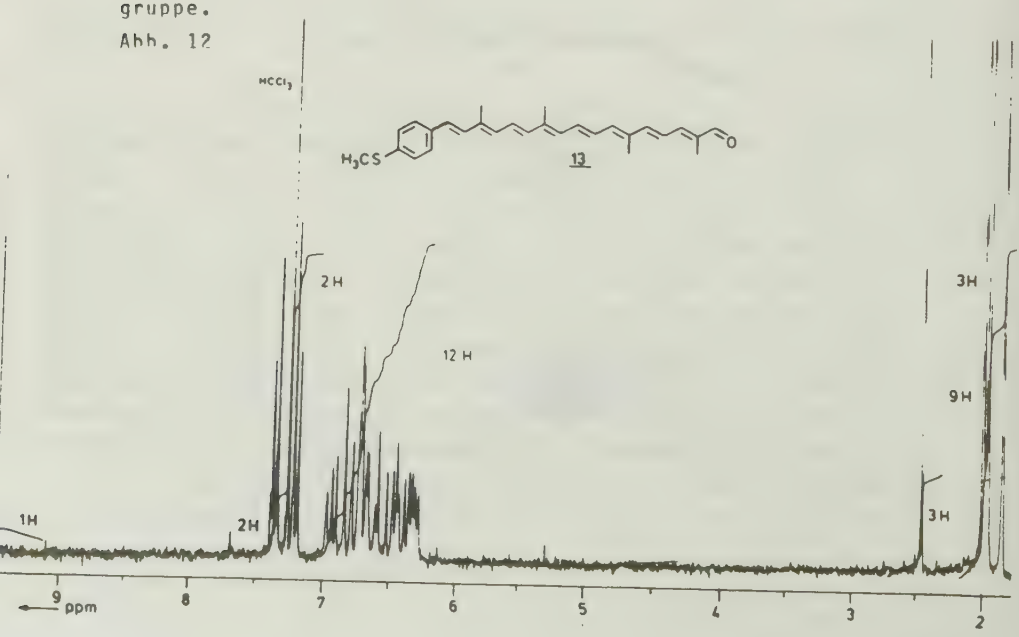
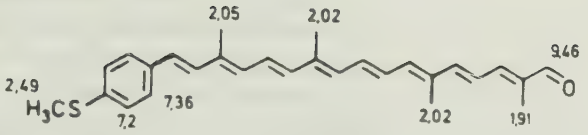


Abb. 12



III.1.3. ^{13}C-NMR-Spektren

Von Verbindung 10 und 13 liegen ^{13}C-NMR-Spektren vor (Abb. 13, Abb. 15). Die Abbildungen zeigen unten das normale ^{13}C-NMR-Spektrum, während oben das Spektrum ausgeschrieben ist, welches durch eine DEPT-Pulsfolge (42) entstanden ist. Das bedeutet die Absorptionslinien primärer und tertiärer ^{13}C-Kerne werden größer Null dargestellt, die der sekundären ^{13}C-Kerne kleiner Null und bei quartären ^{13}C-Kernen verschwindet das Signal.

Abb. 13

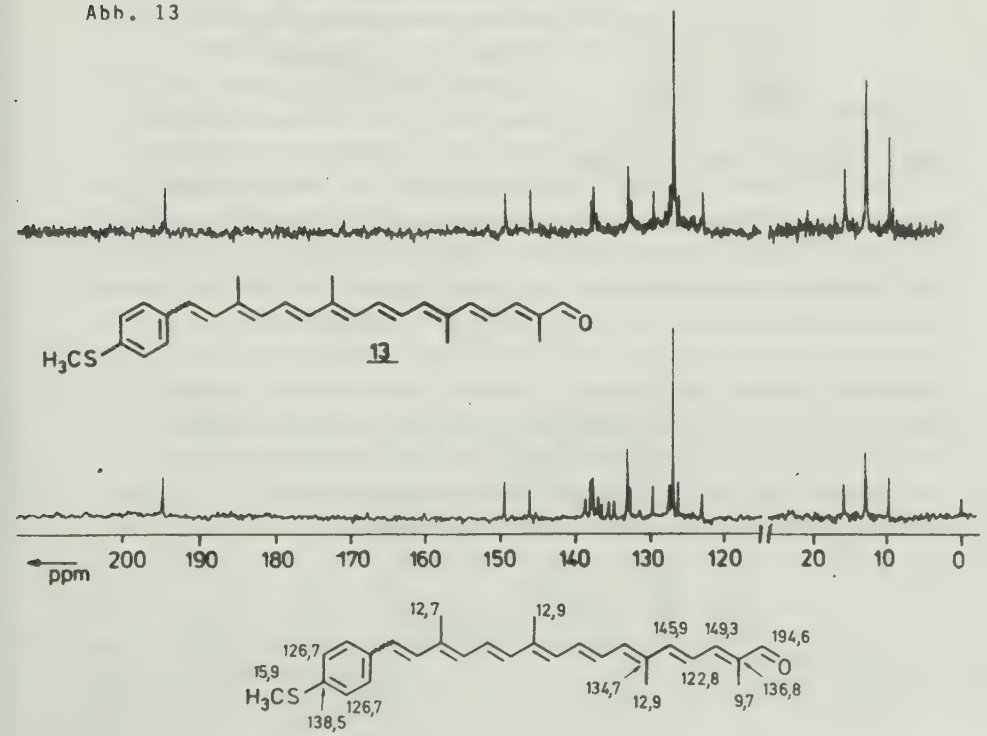
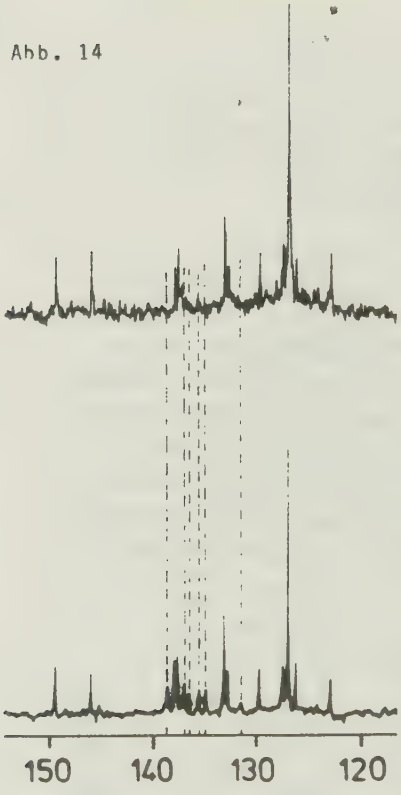


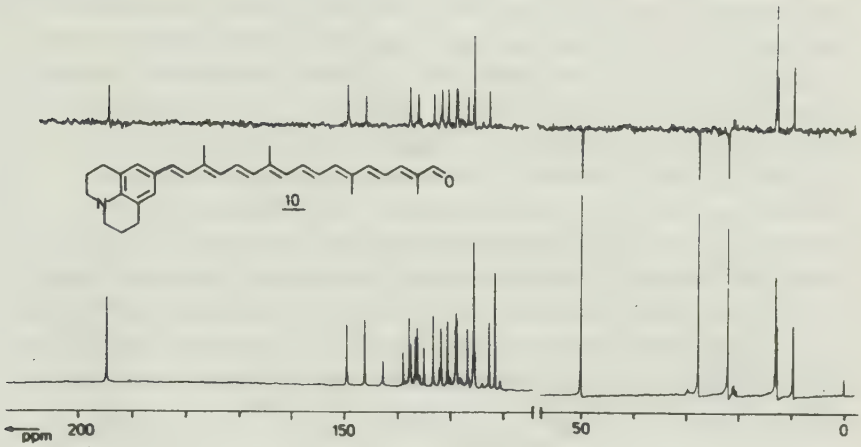
Abb. 14

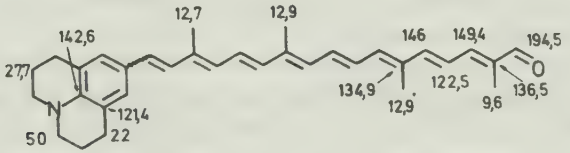


In 13 gibt es 6 verschiedene quartäre C-Atome, die durch Vergleich des normalen ^{13}C-NMR-Spetrums mit seinem "DEPT-Spektrum" gefunden werden. Abb. 14 zeigt dies am olefinischen bzw. aromatischen Bereich des Spektrums aus Abb. 13 etwas vergrößert.

Durch die Carbonylgruppe wird die Polyenkette polarisiert. Die α-Stellung erfährt dadurch eine starke Abschirmung (Hochfeldverschiebung), die über die γ,ε-Position langsam abfällt. Dagegen wird die Elektronendichte an der β-Stellung stark verkleinert (Tieffeldverschiebung) und ändert sich langsam über die δ,ζ-Positionen. Dadurch ist eine Zuordnung im Bereich der Carbonylgruppe erleichtert und erfolgt hier außerdem noch in Anlehnung bereits bekannter ^{13}C-NMR-Daten 43, 44, 45). Dies gilt ebenso für den Bereich der Methylgruppen, die mit der Polyenkette verbunden sind. Die ^{13}C-NMR-Signale des Aromaten werden mit Hilfe von ^{13}C-NMR-Daten des Methylphenylsulfids zugeordnet (41). Bei 138,5 ppm liegt ein quartäres C-Atom, das dem mit Schwefel verbundenen C-Atom entspricht. Beim Methylphenylsulfid liegt diese Absorption bei 138,4 ppm. Die ortho-Position von der Thiomethylgruppe aus gesehen ist mit 126,5 ppm bezeichnet und dürfte in 13 dem intensiven Signal bei 126,7 ppm entsprechen.

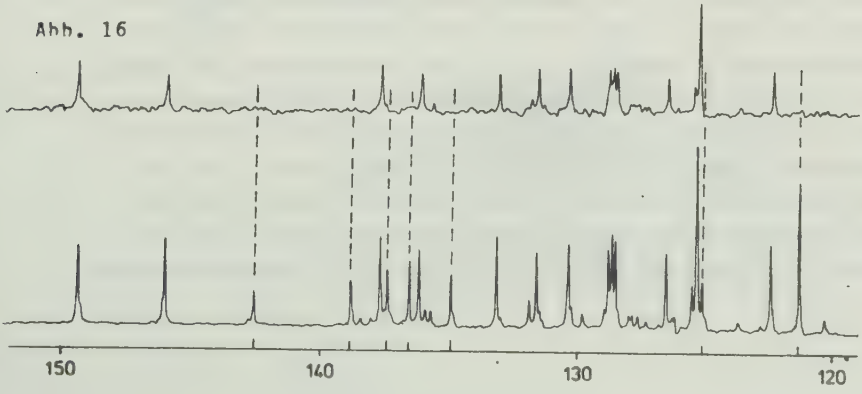
Abb. 15





Die Zuweisung der Signale, wie in Abb. 15 bei 10 dargestellt, vollzieht sich ähnlich. Die drei sekundären C-Atome im Julolidylrest sind im DEPT-Spektrum oben, negativ geschrieben. Der Ausschnitt des Spektrums im aromatischen und olefinischen Bereich in Abb. 16 verdeutlicht die Lage der quartären C-Ato-

Abb. 16

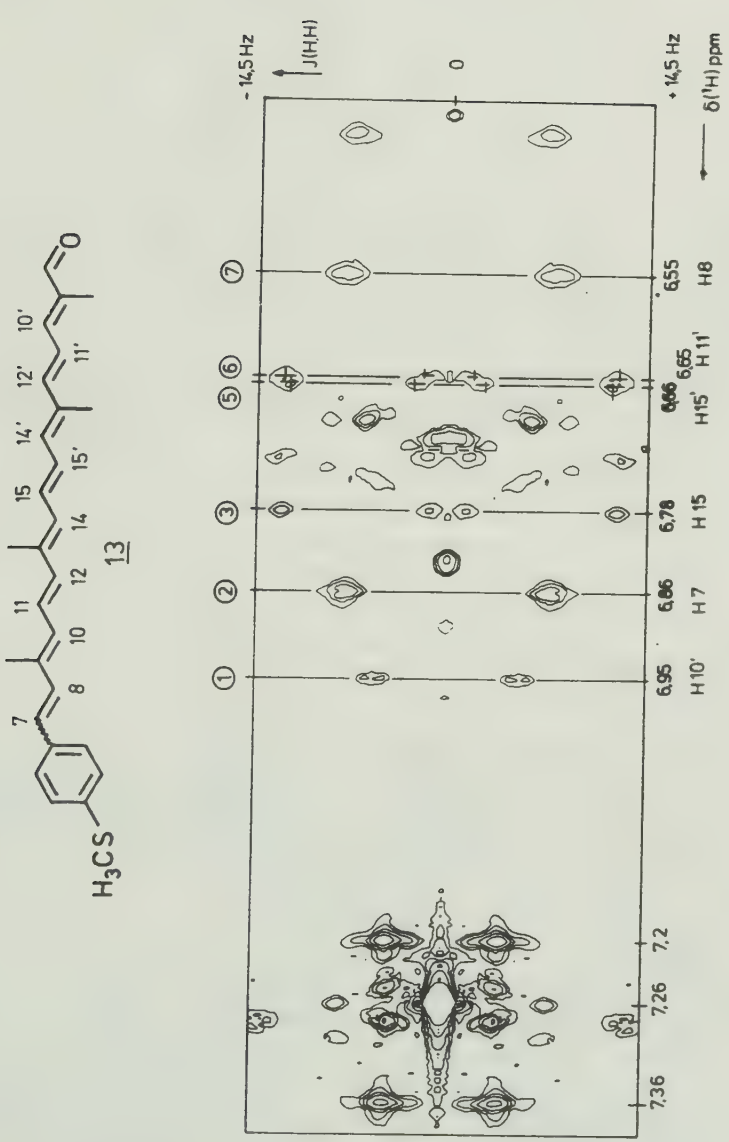


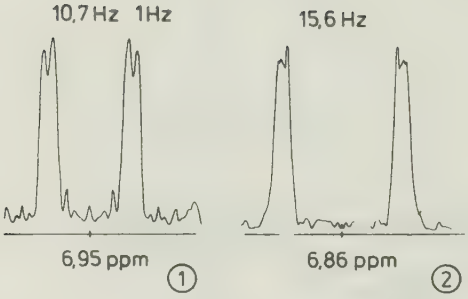
me. Insgesamt sind im Molekül 8 quartäre Zentren vorhanden. Dazu werden 7 verschiedene Peaks gefunden. Dabei entspricht der Peak bei 121,4 ppm den zwei quartären C-Atomen im aromatischen System in ortho-Stellung zu dem am Stickstoff gebundenen C-Atom, das bei 142,6 ppm absorbiert. Die Lage der ^{13}C-NMR-Signale im Bereich der Carbonylgruppe ist ganz ähnlich, wie bei 13. Abb. 16 zeigt auch deutlich, daß eine zweite Verbindung, bzw. ein zweites Isomer, in geringerer Menge vorliegt. Z.B. verschwindet der schwache Peak bei 120,4 ppm ebenfalls im DEPT-Spektrum oder im Bereich der Methylgruppen ist ein weiteres Signal bei 13,1 ppm zu erkennen. Dies könnte der Lage der Methylgruppe entsprechen, die zur neu geknüpften C=C-Doppelbindung benachbart ist und dem Z-Isomer zugeordnet werden kann (40).

III.1.4. 2D-^1H-NMR-Spektren zu den Verbindungen 13, 9.

In Abb. 17 ist das homoskalare J-aufgelöste ^1H-NMR-Spektrum (250 MHz) von 13 als Konturdiagramm dargestellt. Bei diesem NMR-Experiment werden die Parameter chemische Verschiebung und homoskalare Kopplung voneinander getrennt. Eine Frequenzachse enthält dann nur die chemische Verschiebung der Protonen und die andere die skalare Kopplung. Die Anwendung dieses Verfahrens zur Strukturaufklärung von Carotinoiden, insbesondere im olefinischen Bereich ist diskutiert worden (45). Da bei stark gekoppelten Spinsystemen Artefakte und Signalentfaltungen von außerhalb des gemessenen Bereiches auftreten können, kommt dieser Methode in diesem Fall nur eingeschränkte Bedeutung zu. Für die vorliegende Verbindung ist die Auflösung nicht ausreichend, um eine Trennung der Protonenresonanzen auf der δ-Achse zu erreichen. Das Konturdiagramm eignet sich auch nicht, um genaue Werte für die Kopplungskonstanten zu erhalten. Deshalb ist es schwierig, die miteinander gekoppelten Protonen aufzufinden. Als Hilfe können die Querschnitte (Abb. 18) parallel zur Kopplungsachse

Abb. 17


H3CS
7
8
10
11
12
14
15
15'
14'
12'
11'
10'
O
13
- 14,5 Hz
J(H,H)
+ 14,5 Hz
δ(1H) ppm
0
①
②
③
⑤⑥
⑦
6.95
H10'
6.86
H 7
6.78
H 15
6.66
6.65
H15'
H 11'
6.55
H8
7.2
7.26
7.36



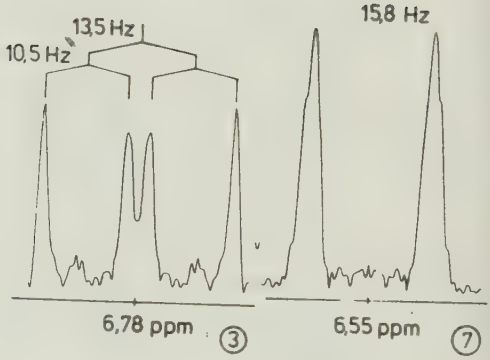


Abb. 19: Entkopplungsexperiment bei 13, eingestrahlt bei 6,68 ppm.

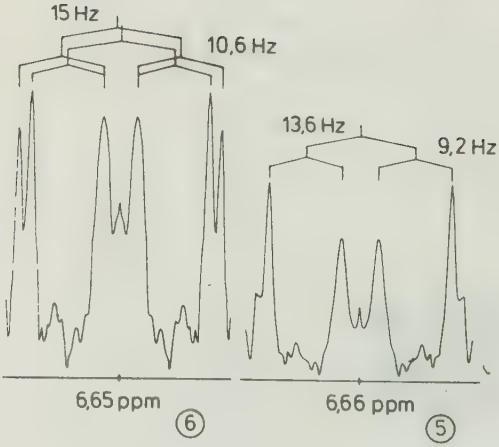
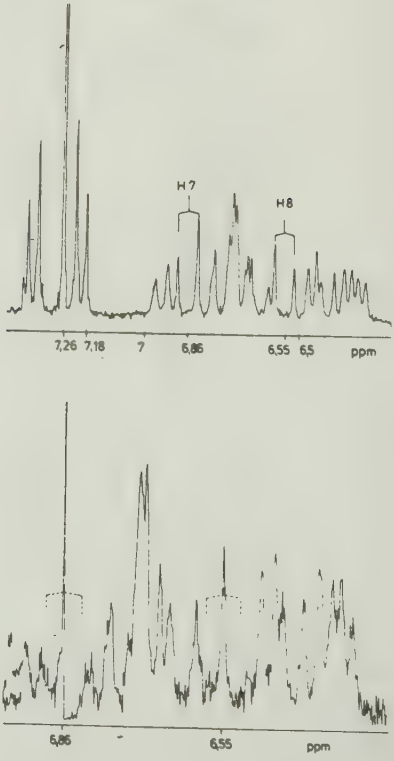
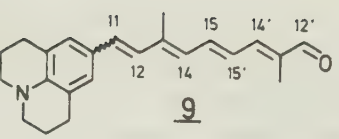


Abb. 18: Querschnitte zum J-aufgelösten ^{1}H-NMR-Spektrum.



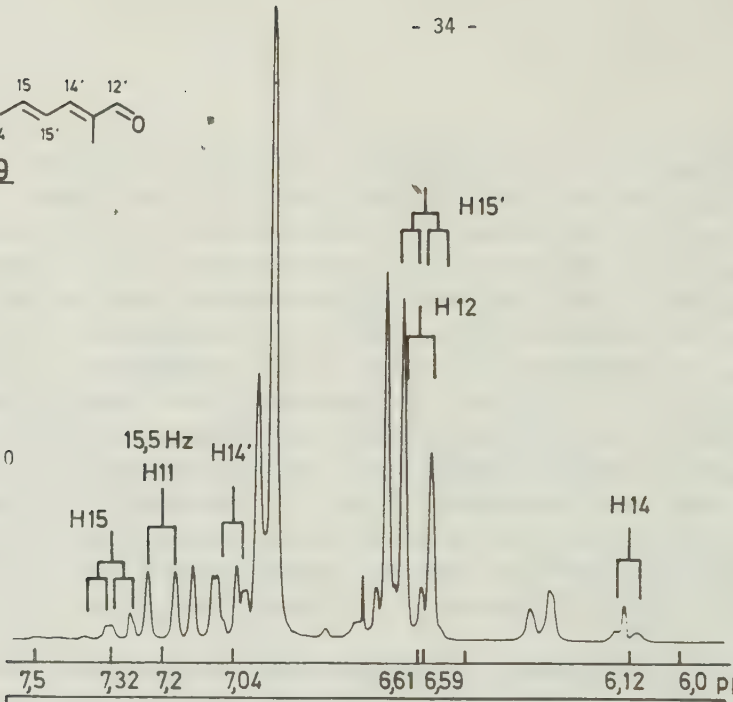
dienen. Es ist dadurch möglich, die Lage und Kopplungskonstante für die 7, 8-^{1}H-Kerne (^{3}J=15,8 Hz) festzulegen. Danach liegt die neu geknüpfte C=C-Doppelbindung in E-Konfiguration vor. Durch ein Entkopplungsexperiment wird diese Zuordnung bestätigt (Abb. 19). Bei 6,95 ppm befindet sich das Dublett des 10'-^{1}H-Kernes, an dem auch die Allyl-Kopplung (^{4}J=1Hz) zur 9'-Methylgruppe sichtbar ist. Ein Doppeldublett bei 6,78 ppm ist gut separiert. Die Zuordnung dieser Signalgruppe erfolgt nach dem Vorbild von Ethyl-8'-apo-β-carotin-8'-oat (45) und müßte H15 entsprechen. Bei den Querschnitten 5 und 6 liegen zwei Doppeldubletts dicht hintereinander. Die Kopplungskonstanten weisen auf Wechselwirkung zu H15, H10' hin, könnten also zu H15' und H11' passen. Weitere Bezeichnungsversuche sind zu spekulativ und werden unterlassen.

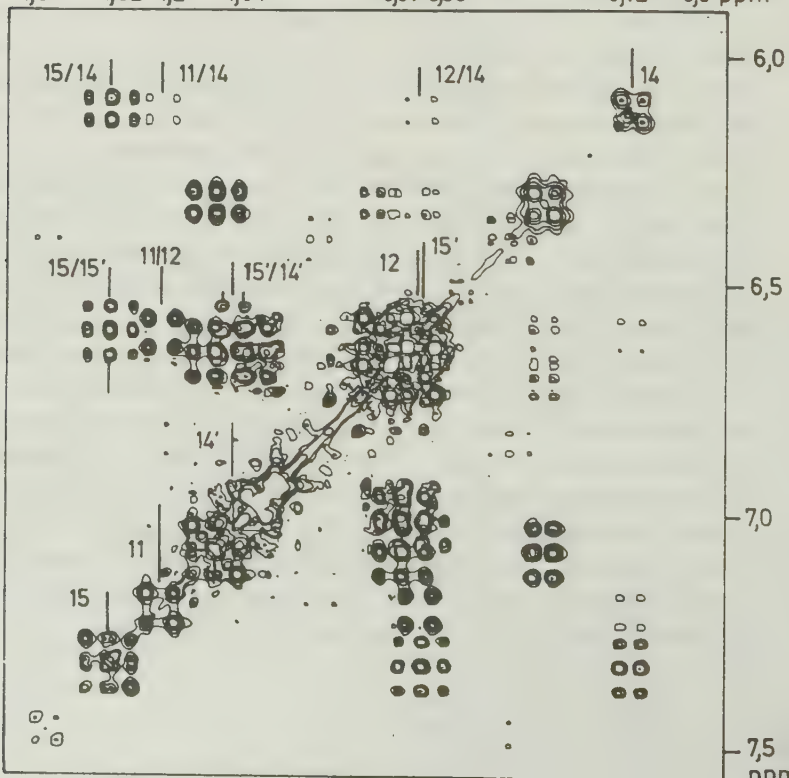
In einem homoskalar korrelierten 2D-^{1}H-NMR-Spektrum (COSY) enthalten die beiden Frequenzachsen die chemische Verschiebung $\delta(^1H)$. Als Konturdiagramm beinhaltet die Diagonale der aufgespannten Fläche das 1D-Spektrum. Sowohl kurz-, wie weitreichende Kopplungen zwischen den Protonen werden durch Kreuzsignale angezeigt, die sich symmetrisch zur Diagonalen anordnen. Für 9 ist das ^{1}H-korrelierte Spektrum auf der Abb. 20, 21 gezeigt. Signale, die sich sehr nah an der Diagonalen befinden, werden durch Magnetisierungstransfer zwischen Übergängen des gleichen Protons verursacht. Dubletts erscheinen deshalb als 2x2-(s. z.B. bei H11 7,2 ppm), Doppeldubletts als 4x4-(s. z.B. bei H15 7,32 ppm) Signale. Die 4x4-Peaks sind jedoch hier ungenügend aufgelöst und werden darum zu 3x3-Signalen (s. z.B. 15/15'). Weiter von der Diagonalen entfernt befinden sich die Kreuzsignale, die die Kopplung zweier Protonen anzeigen. Man findet die beiden Kreuzsignale zweier gekoppelter Protonen A(δ_A, δ_A), B(δ_B, δ_B) bei δ_A, δ_B und δ_B, δ_A. Geht man vom 4x4-Signal 15 senkrecht nach oben, liegt zunächst ein weiteres 4x4-Kreuzsignal (als 3x3-Signal zu sehen) bei δ_{15} = 7,32 ppm und $\delta_{15'}$ = 6,59 ppm.

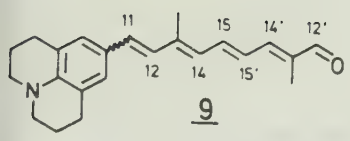

11
15
14'
12'
12
14
15'
O
N

9

Abb. 20

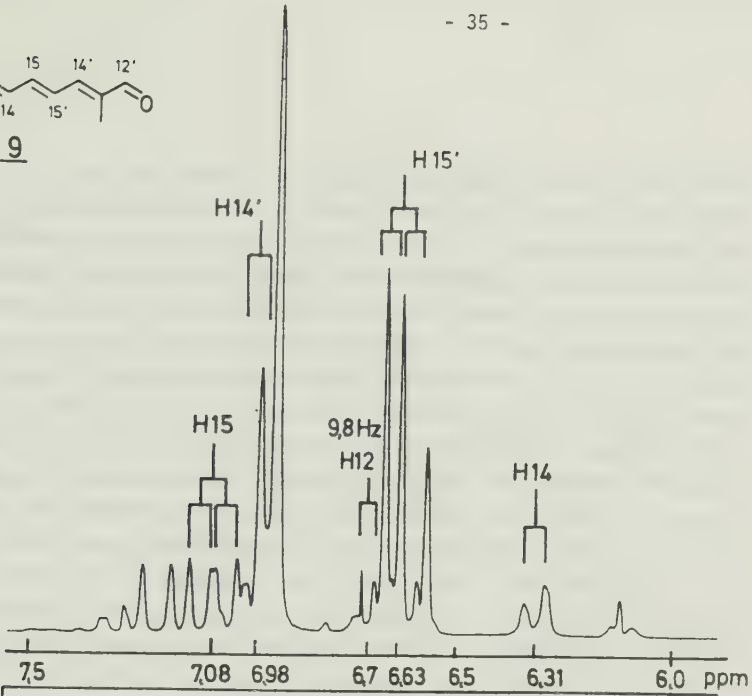

H15'
H 12
15,5 Hz
H11
H14'
H15
H 14
7,5
7,32
7,2
7,04
6,61
6,59
6,12
6,0 ppm

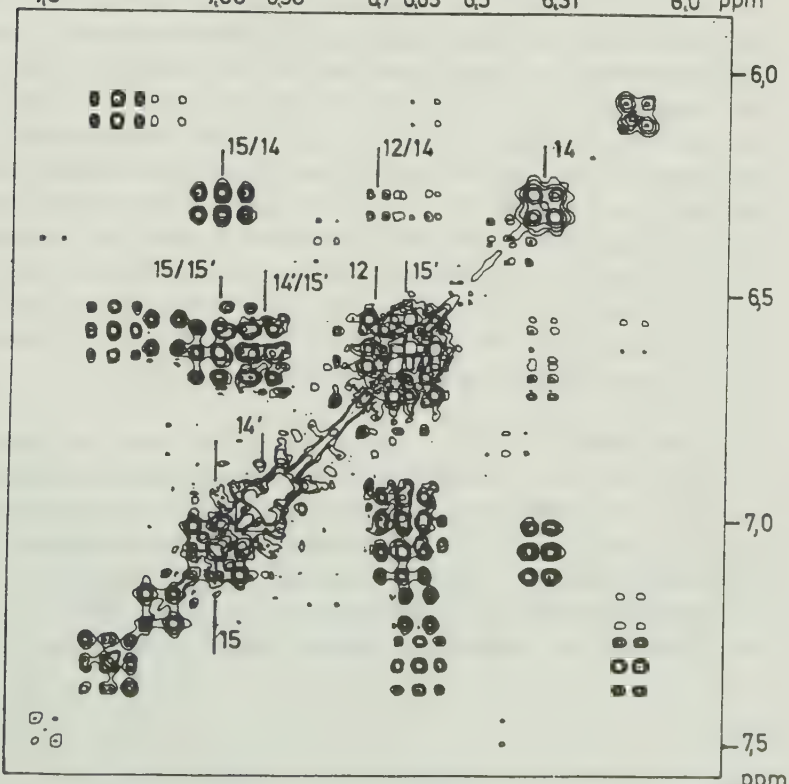

15/14
11/14
12/14
14
15/15'
11/12
15'/14'
12
15'
14'
11
15
6,0
6,5
7,0
7,5
ppm


11
15
14'
12'
12
14
15'
O
N

9

Abb. 21


H 15'
H14'
H15
9,8Hz
H12
H14
7,5
7,08
6,98
6,7
6,63
6,5
6,31
6,0
ppm


15/14
12/14
14
15/15'
14/15'
12
15'
14'
15
6,0
6,5
7,0
7,5
ppm

Symmetrisch dazu liegt dann $\delta_{15'}$ = 6,59 ppm und δ_{15} = 7,32 ppm. Schreitet man vom 4x4-Signal 15 weiter nach oben, ist ein 3x2-Kreuzsignal (15/14) zu erkennen, das einem schlecht aufgelösten 4x?-Kreuzpeak entspricht. Es zeigt die Kopplung eines Protons zu einem zweiten Proton an, das seinerseits in Wechselwirkung zu einem dritten Proton steht. Für das untersuchte Molekül 9 entspricht dies der Kopplung von H14 zu H15 (Numerierung folgt hier ebenfalls der Carotinoidnomenklatur (74). Auf das vorher gedeutete Kreuzsignal 15/15' wird die Kopplung von H15 mit H15' zugeordnet. Vom 2x2-Signal auf der Diagonalen bei 11 ausgehend, wird oben ein starkes 2x2-Kreuzsignal sichtbar und bedeutet die Kopplung mit einem Proton. Anders ausgedrückt, dies Kreuzsignal beweist die Existenz der Kopplung zweier Protonen, die von weiteren starken Wechselwirkungen zu anderen Protonen isoliert sind. Das trifft nur für H11 und H12 zu. Die Kopplungskonstante beträgt ^3J = 15,5 Hz, also einer C=C-Doppelbindung mit E-Konfiguration. Durch die weitreichenden Kopplungen von H11 mit H14 (^5J(H, H)) - 2x?-Kreuzpeak 11/14 - und H12 mit H14 (^4J(H, H)) - Kreuzpeak bei 12/14 - ist die Korrelation auch zu H15 hergestellt. Während die Lage von H15' durch das Kreuzsignal 15/15' festgelegt wird, ist für H14' keine sichere Aussage mehr möglich, da die Kreuzsignale zum Teil stark überlappen. Vom Kreuzpeak, der die Kopplung von H14' mit H15' anzeigt, sind nur zwei Punkte erkennbar, die auf der gleichen Linie liegen, wie die oberen drei Punkte des Kreuzpeaks bei 15/15'. Diese Zuordnungen entsprechen dann der all-trans-Form von 9.

Der Anteil des 11-Z-Isomers von 9 ist, wie oben abgeschätzt, geringer. Deshalb gelingt die vollständige Zuordnung der ^1H-Kerne nicht. Der Versuch ist in Abb. 21 wiedergegeben. Deutlich separiert ist der Kreuzpeak, der die Kopplung von H15 und H14 beweist. Die Korrelation von H15 und H15' ist ebenfalls noch gut zu bestimmen, aber in diesem Bereich ist der Überlapp mit anderen Kreuzpeaks bereits sehr stark, z.B.

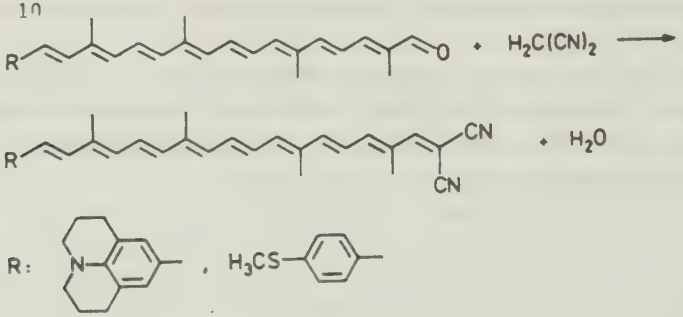
liegt das 4x2-Kreuzsignal für die Korrelation von H14' mit H15' mit einer Hälfte über dem 4x4-Kreuzpeak 15/15'. Die Lage von H12 (6,7 ppm) ist nur durch die Fernkopplung mit H14 zu erkennen (2x2-Kreuzpeak 12/14). Die Kopplungskonstante dieses Dubletts beträgt ^3J = 9,8 Hz und ist für eine Z-Doppelbindung ein vernünftiger Wert. Das 2x2-Kreuzsignal, das die Wechselwirkung zu H11 anzeigt, ist jedoch nicht zu finden.

Bei 10 ist es bereits nicht mehr möglich, ein 250 MHz homoskalar korreliertes 2D-NMR-Spektrum zu interpretieren, weil die Kreuzpeaks nicht genügend von der Diagonalen entfernt, stark überlappen.

III.2. Dicyanogruppe als Akzeptor mit Schwefel- und Stickstoffdonator

Als Ausgangssubstanzen werden 10, 13 (s. Seite 18) verwendet, um nach Art der Knoevenagel-Reaktion mit Malondinitril einen starken Elektronenakzeptor einzuführen (Schema 10).

Schema 10

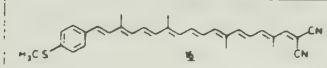
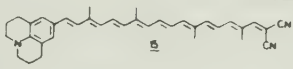
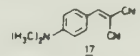


Die Umsetzung in THF mit Malondinitril im Überschuß und Piperidin als Katalysator läuft 3-4 Tage bei Raumtemperatur. Das entstandene violette Produkt wird mit MPLC gereinigt (Kieselgel, CH_2Cl_2/Essigester 60:1) und neben etwas Ausgangsverbindung mit 60% Ausbeute isoliert. Läuft die Reaktion bei höherer Temperatur (60° C), entstehen mehrere Nebenprodukte, wie die Kontrolle mit Dünnschichtchromatographie zeigt.

III.1.2. IR-Spektren

In Tabelle 3 sind die charakterischen IR-Daten zusammengestellt und als Vergleich Dimethylaminodicyanostyrol (17) hinzugefügt. Mit 2218 cm^{-1} liegt der Wert für die Streckschwingung der Cyanogruppe am unteren Ende des Bereiches, indem diese Absorption beobachtet wird (2260-2210 cm^{-1}) (39). Dies ist typisch für die Konjugation mit der Polyenkette. Für 17 erscheint dies ausgeprägter zu sein, da die polare mesomere Grenzform mit dem Ladungstransfer von der Dimethylamino-

Tabelle 3 :

Verbindung	ν(C≡N) (cm^{-1})	ν(C=C) (cm^{-1})	ν(C-N) (cm^{-1})	ν(CH def.) (cm^{-1})
 14	2218 m	1595 w 1585 w 1535 m 1495 vs		968 m 955 m
 15	2218 m	1600 w 1565 m 1495 vs	1312 s	968 m 955 m
 17	2210 s	1615 s 1568 s 1542 s 1520 s	1362 s	945 m 930 m

zur Dicyanogruppe bei der Beschreibung des elektronischen Grundzustandes des Moleküls stark beteiligt ist. Das wird auch deutlich beim Vergleich der C-N-Streckschwingung von 15 und 17.

III.2.2. ^{1}H-NMR-Spektren

In den folgenden zwei Abbildungen (22, 23) sind die 250 MHz ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 15 und 16 wiedergegeben.

Abb. 22

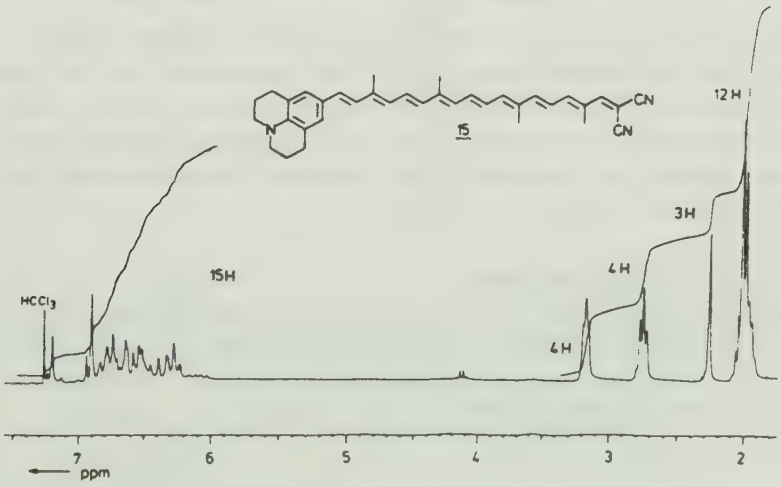


Abb. 22:

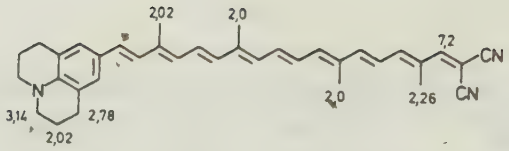
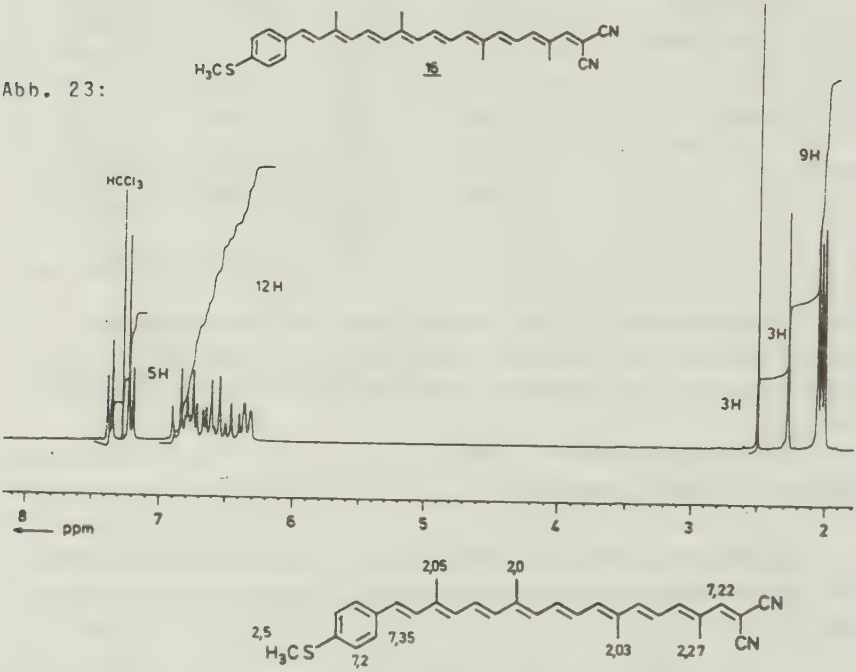


Abb. 23:



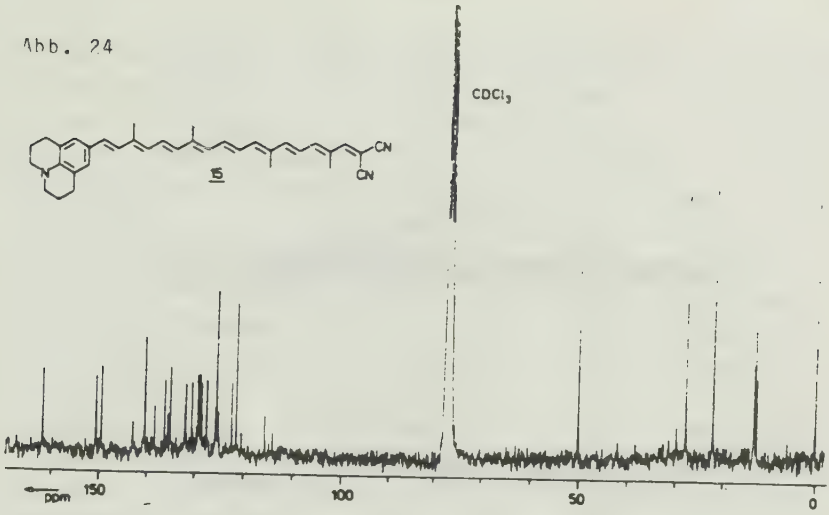
Die Eigenheiten dieser Verbindungen sind die Tieffeldverschiebung der Methylgruppe (2,26 ppm) benachbart zum Dicyanoakzeptor und in β-Stellung dazu das Proton um 7,2 ppm, durch die Integration der Peaks in 16 im aromatischen und olefinischen Bereich zu erkennen, bzw. in dessen J-aufgelöstem ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 28).

III.2.3. ^{13}C-NMR-Spektren

Die folgenden Abbildungen 24 und 25 demonstrieren die ^{13}C-NMR-Spektren von 15 und 16. In den Abb. 26, 27 sind gespreizt die aromatischen und olefinischen ^{13}C-Resonanzen

Abb. 24

CN
CN
15


CDCl3
ppm
150
100
50
0

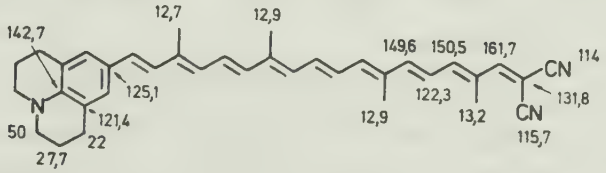
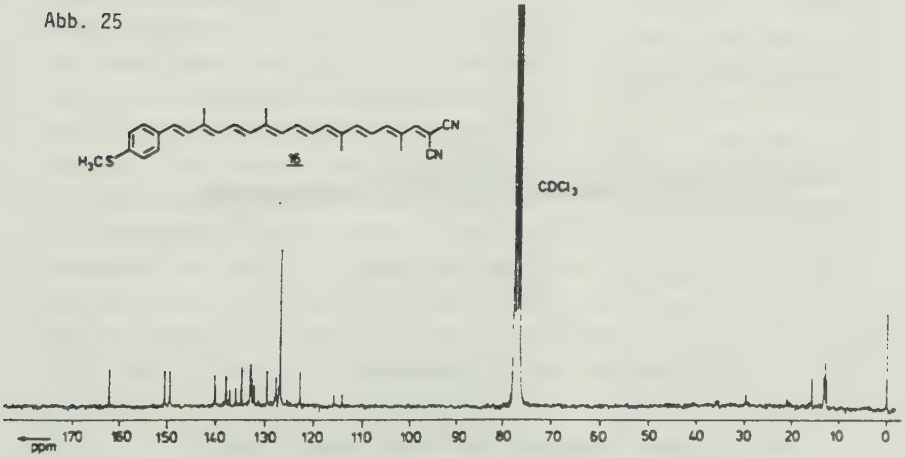

142,7
12,7
12,9
149,6
150,5
161,7
CN
114
125,1
122,3
131,8
N
121,4
12,9
13,2
CN
50
22
115,7
27,7

Abb. 25

H3CS
CN
CN
16


CDCl3
ppm
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

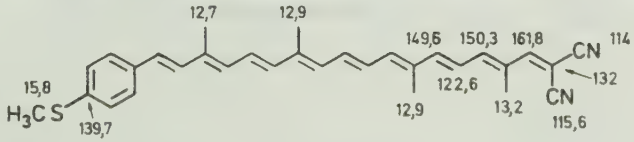

12,7
12,9
149,6
150,3
161,8
CN
114
15,8
122,6
132
H3CS
12,9
13,2
CN
139,7
115,6

Abb. 26

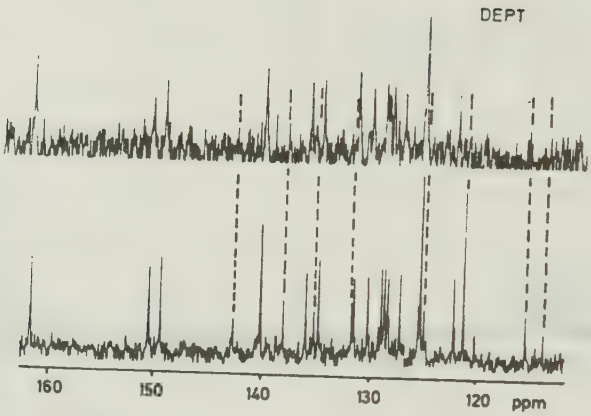
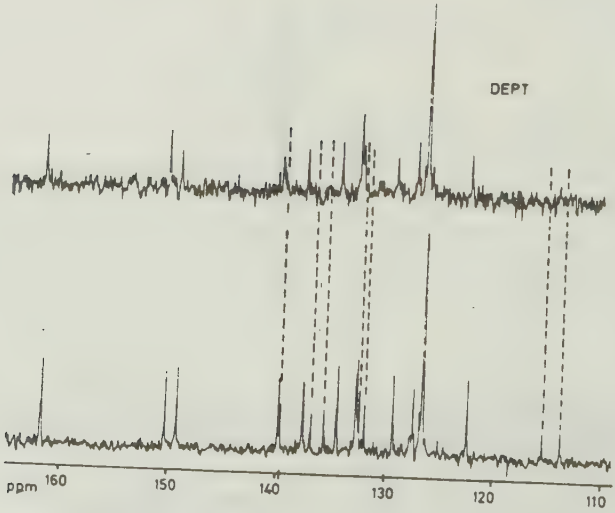


Abb. 27

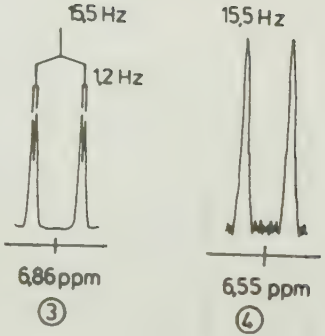


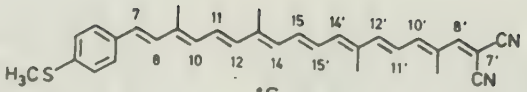
dargestellt, wobei jeweils das obenliegende Spektrum aus einem DEPT-Experiment gewonnen wird. Die gestrichelten Linien lassen die Lage der quartären C-Atome im Spektrum erkennen. Das Signal-Rausch-Verhältnis in Abb. 26, 27 ist nicht optimal, so daß keine zuverlässige Bezeichnung der quartären Zentren gelingt. Einige wesentliche Charakteristika sind jedoch deutlich zu erkennen. Die Cyanogruppen liegen bei 114 und 115,6 ppm. Der Unterschied der chemischen Verschiebung ist mit der Nachbarschaft der 9'-Methylgruppe zu einer der Cyanogruppen zu erklären. Die β-Position ist im Vergleich zu 10, 13 stärker zu tiefem Feld verschoben (161,7 ppm) entsprechend auch die δ, ζ-Stellungen (150,4 und 149,5 ppm). Etwas zu tiefem Feld rückt die 9'-Methylgruppe - in 10 und 13 bei 9,6 ppm liegend - zu 13,2 ppm durch die Nachbarschaft der Cyanogruppe.

III.2.4. 2D-^{1}H-NMR-Spektrum von 16

Das homoskalare J-aufgelöste ^{1}H-NMR-Spektrum als Konturplot zeigt Abb. 28. Die Interpretation ist auch hier durch die schlechte Auflösung im Bereich von 6,8 ppm nicht möglich. Es bleibt die Zuordnung daher auf die vier Querschnitte beschränkt. Beim Dublett der aromatischen Protonen mit δ = 7,35 ppm ist eine weitreichende Kopplung zu erkennen, die der Kopplung der beiden meta-Protonen, von der Thiomethylgruppe aus betrachtet, untereinander entspricht. Bei 6,86 ppm liegt H7, dessen Dublett von einer Homoallylkopplung (^{5}J = 1,2 Hz) aufgespalten ist. Der gemessene Wert für die Kopplungskonstante zu H8 (^{3}J = 15,5 Hz) entspricht der E-Konfiguration an der C=C-Doppelbindung. Im übrigen ist auch bei 7,21 ppm die Lage von H8' besser zu erkennen als im 1D-Spektrum.

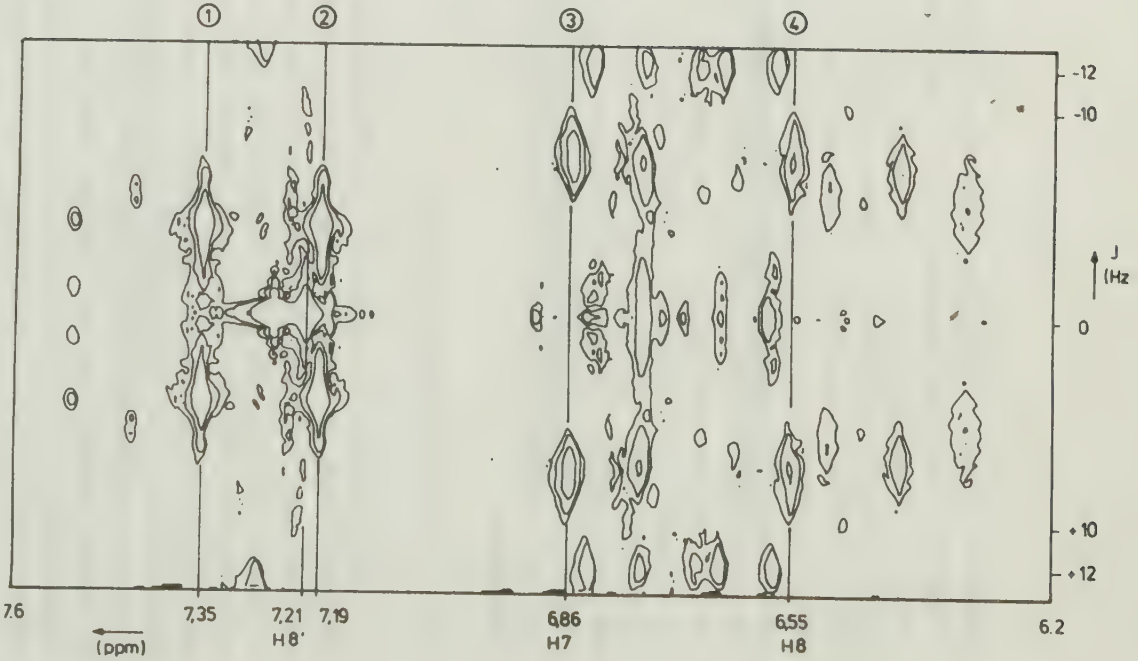
Abb. 28


15,5 Hz
1,2 Hz
6,86 ppm
③
15,5 Hz
6,55 ppm
④


7
11
15
14'
12'
10'
8'
CN
7'
CN
H3CS
8
10
12
14
15'
11'

16

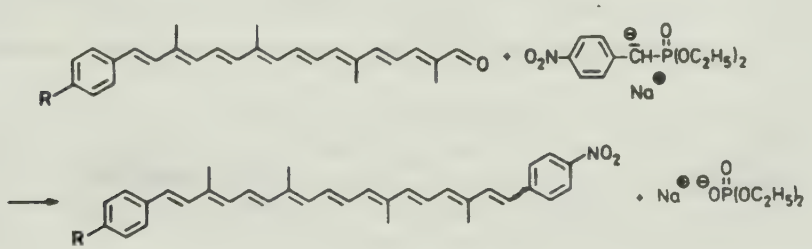
8,5 Hz
0,8
8,5 Hz
7,35 ppm
7,2 ppm
①
②


①
②
③
④
-12
-10
J (Hz)
0
+10
+12
7,6
7,35
7,21
7,19
H8'
6,86
H7
6,55
H8
6,2
(ppm)

III.3. Nitrogruppe als Akzeptor mit Sauerstoff- und Schwefeldonator

Die Phenylpolyenaldehyde 12, 13 (s.Seite 18) werden in einer zweiten Reaktion mit 4-Nitrobenzylphosphonat umgesetzt (Schema 11).

Schema 11



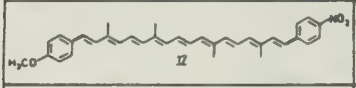
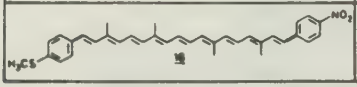
R: H_3CO-, H_3CS-

In dieser Variante der Wittig-Reaktion läßt man das mit NaH erzeugte Carbanion aus dem 4-Nitrobenzylphosphonat im Überschuß mit den Phenylpolyenaldehyden reagieren. Nach 4h Reaktionszeit bei 40°C ist die Umsetzung beendet. (Kontrolle durch Dünnschichtchromotographie). Die Reinigung des Produktes durch MPLC (Kieselgel, Laufmittel: CH_2Cl_2/Essigester) geht nur mit Verlusten des Endproduktes vor sich, da größere Substanzmengen auf der Säule zurückbleiben. Die Verwendung anderer Fließmittel oder einer anderen stationären Phase verbessern die Trennung jedoch nicht. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten könnten Isomerisierungen des Diphenylpolyens, während der Trennung durch die Lichteinwirkung, sein. Hinweise für das Auftreten von Isomerisierungen geben die NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen.

III.3.1. IR-Spektren

Die wichtigsten Daten der IR-Spektren von 17 und 18 sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4 :

Verbindung	ν(C=C) (cm^{-1})	$\nu_{as,s}(NO_2)$ (cm^{-1})	ν(C-O) (cm^{-1})	ν(CH def.) (cm^{-1})
	1603 m 1592 m 1582 m	1509 s 1336 vs	1250 m	984 s
	1610 w 1592 m 1582 m	1509 s 1338 vs		965 s

Die asymmetrische Streckschwingung der Nitrogruppe wird im Bereich von 1525 ± 15 cm^{-1} gefunden und die symmetrische Streckschwingung im Bereich von 1345 ± 10 cm^{-1}, wobei insbesondere der niedrige Wert für ν_s die Planarität von Nitrogruppe und Phenylring zeigt (39).

III.3.2. <u>^{1}H-NMR-Spektren</u>

Die Abb. 29, 30 geben die ^{1}H-NMR-Spektren wieder.

Abb. 29

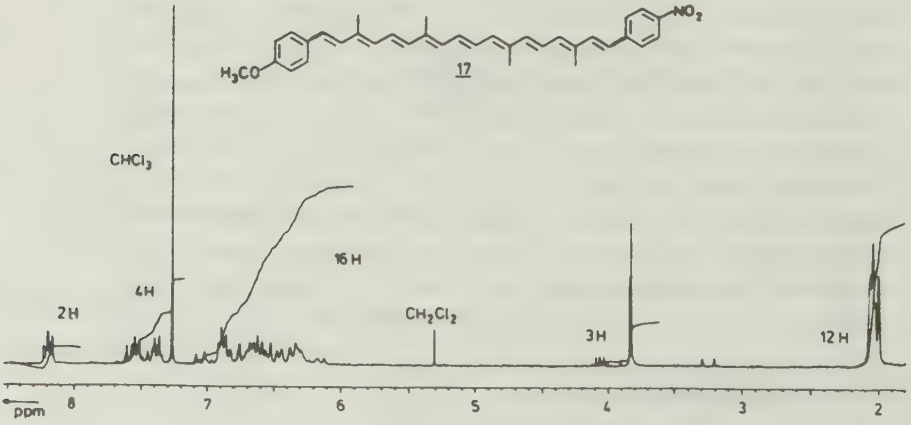
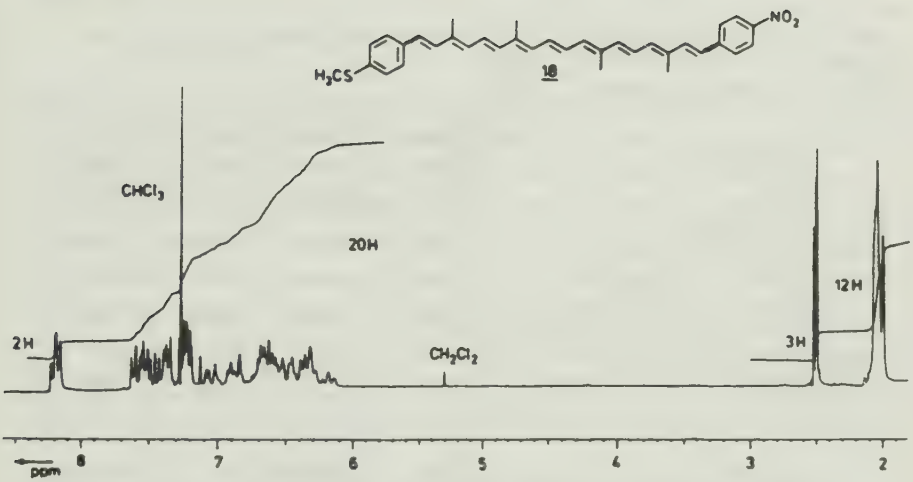


Abb. 30



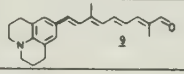
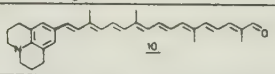
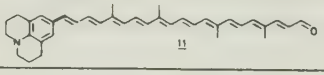
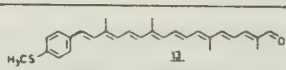
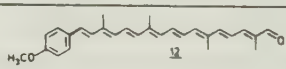
An den ^{1}H-Resonanzen der Thiomethyl- und Methoxygruppe (2,5 und 3,82 ppm) wird deutlich, daß die Verbindungen 17 und 18 mindestens in drei isomeren Formen vorliegen. Entsprechend ist auch die Zahl der Absorptionslinien für die aromatischen Protonen vergrößert. Für die Nitrophenylgruppe findet man um 8,2 ppm (^{1}H orthoständig zur NO_2-Gruppe) und 7,55 ppm (^{1}H in meta-Stellung zur NO_2-Gruppe) die Lage der Protonen. Bei der Methoxyphenylgruppe liegen die Absorptionen etwa bei 7,38 und 6,86 ppm. Die Methylthiophenylgruppe in 18 erkennt man bei 7,35 und 7,2 ppm.

Da 18 in all-trans-Konfiguration vorliegt, ist das Auftreten von drei isomeren Verbindungen, nach oben beschriebenem Syntheseschritt, nur durch z.B. lichtinduzierte Isomerisierungen zu erklären, denn von der Synthese her gesehen, sind zwei Isomere zu erwarten, wobei bei der Horner-Emmons-Variante der Wittig-Reaktion die E-Konfiguration der C=C-Doppelbindung bevorzugt gebildet wird.

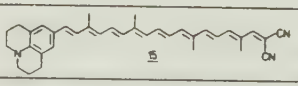
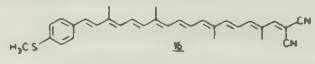
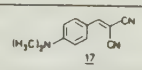
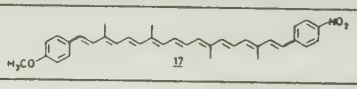
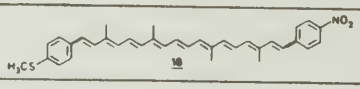
III.4. UV-, VIS-Spektroskopie

In den Tabellen 5, 6, 7 sind die Wellenlängen der inten-

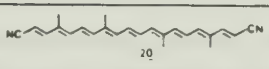
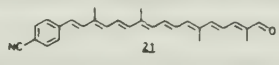
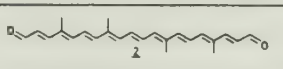
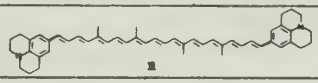
Tab. 5

Verbindung	λ_{max} [nm] EtOH	λ_{max} [nm] Hexan	λ_{max} [nm] DMF	λ_{max} [nm] CH_2Cl_2
 9	470	445	472	477
 10	496	491	506	507
 11	505	502	513	519
		Cyclo-hexan		
 13	472	474	476	477
 12	470	475	476	476

Tab. 6

Verbindung	λ_{max} [nm] EtOH	λ_{max} [nm] Cyc.hex.	λ_{max} [nm] DMF	λ_{max} [nm] CH_2Cl_2
 15	575	583	582	595
 16	544	550	551	556
 17	427	413	436	433
 17	483	496	502	501
		Hexan		
 18	484	490	503	501

Tab. 7

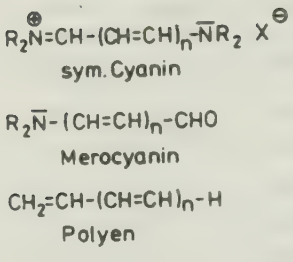
Verbindung	λmax [nm] EtOH	λmax [nm] Hexan	λmax [nm] DMF	λmax [nm] CH_2Cl_2
	462	454	473	469
	468	458	477	475
		460		486
	514	513	531	529

sivsten Absorption ($\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang) der dargestellten Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln zusammengestellt: Die Variation der Lösungsmittelpolarität soll Aufschlüsse darüber geben, wie polar die elektronisch angeregten Zustände der dargestellten Polyene mit Donator- und Akzeptorgruppen sind. Wird durch Anregung des $\pi \rightarrow \pi^*$-Überganges Ladung vom Donator zum Akzeptor verschoben, dann ist der angeregte Zustand polarer, als der Grundzustand. Die Reaktion des elektronischen Systems, beim Wechsel vom polaren zum unpolaren Lösungsmittel wäre eine bathochrome Verschiebung, wegen der Stabilisierung des angeregten Zustandes im polaren Medium.

Ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchungen zu den elektronischen Eigenschaften von Polymethinfarbstoffen existieren bereits (14, 46, 47, 48). Die Polymethine lassen sich einteilen in symmetrische Cyanine, Merocyanine und Polyene (Abb. 31)

Merocyanine im engen Sinn sind vinyloge Carbonsäureamide. Sehr ähnlich sind dieser Stoffklasse die Verbindungen 9, 10 und 11. Andere Kombinationen von Donator- und Akzeptor-

Abb. 31



gruppen an Polymethinen können als analoge Verbindungen der Merocyanine betrachtet werden. Während bei symmetrischen Cyaninen, wegen des Bindungsausgleichs, die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande der Kettenlänge proportional ist, konvergieren die längstwelligen Übergänge bei den Merocyaninen, sofern keine Nivellierung von Doppel- und Einfachbindung auftritt, und bei den Polyenen. Diese Eigenschaft wird der Alternierung von C-C-Einfach- und Doppelbindung zugeschrieben.

Bei den Verbindungen 9, 10 und 11 beobachtet man ebenfalls, daß λ_{max} mit zunehmender Anzahl der Doppelbindungen konvergiert. 10 ist um vier Vinyleinheiten länger als 9 und die bathochrome Verschiebung beträgt 46 nm, wenn die Messungen in n-Hexan verglichen werden. Von 10 nach 11 beträgt der Unterschied noch 7 nm für 2 Vinylgruppen. Erwartungsgemäß steigt auch der Extinktionskoeffizient (in CH_2Cl_2 gemessen, wegen der relativ guten Löslichkeit der Polyene) mit zunehmender Länge des konjugierten π-Systems. Für 9 werden ε = 41 458 l $mol^{-1}cm^{-1}$ gemessen, bei 10 ist ε = 74 846 l mol^{-1} cm^{-1} und bei 11 werden für ε = 75 200 l $mol^{-1}cm^{-1}$ gefunden.

Weitere allgemeine Beobachtungen für die vorliegenden Verbindungen betreffen die Gestalt der intensiven Absorptionsbande. Die Schwingungsstruktur ist nur bei den Polyenen mit schwachen Donatoren und Akzeptoren ausgeprägt, z.B. bei 12 und 13, in Cyclohexan, in Hexan oder Ethanol. Bei Lösungsmitteln mit starker Polarisationswechselwirkung (DMF oder CH_2Cl_2) wird die Strukturierung der Absorptionsbande ausgeschmiert, verschwindet jedoch nicht vollständig. Bei den Verbindungen 9, 10, 11 oder 15, 16, 17 und 18 ist die Schwingungsstruktur im unpolaren Medium nur noch schwach ange-

deutet. In CH_2Cl_2 oder DMF ist jegliche Struktur verwischt. Die Absorptionsbande fällt nach der langwelligen Seite hin schneller ab als zur kurzwelligen (s. im experimentellen Teil).

Vergleicht man die Extinktionskoeffizienten von Bixindialdehyd 2 $\varepsilon(H_2Cl_2)$ = 100 791 l $mol^{-1}cm^{-1}$ und Norbixindinitril 20 $\varepsilon(CH_2Cl_2)$ = 99 320 l $mol^{-1}cm^{-1}$ z.B. mit denen von 10 $\varepsilon(CH_2Cl_2)$ = 74 846 l $mol^{-1}cm^{-1}$ oder 13 $\varepsilon(CH_2Cl_2)$ = 84 192 l mol^{-1} cm^{-1} fällt die deutliche Erniedrigung dieser Werte bei den Polyenen mit Donator und Akzeptorgruppen auf. Das Übergangsdipolmoment wird erniedrigt, obwohl durch die Einführung der Donatorfunktion in Form eines Benzolderivates das π-System noch verlängert wird. (Phenylgruppen werden als 1,5 Doppelbindungen gerechnet (49)).

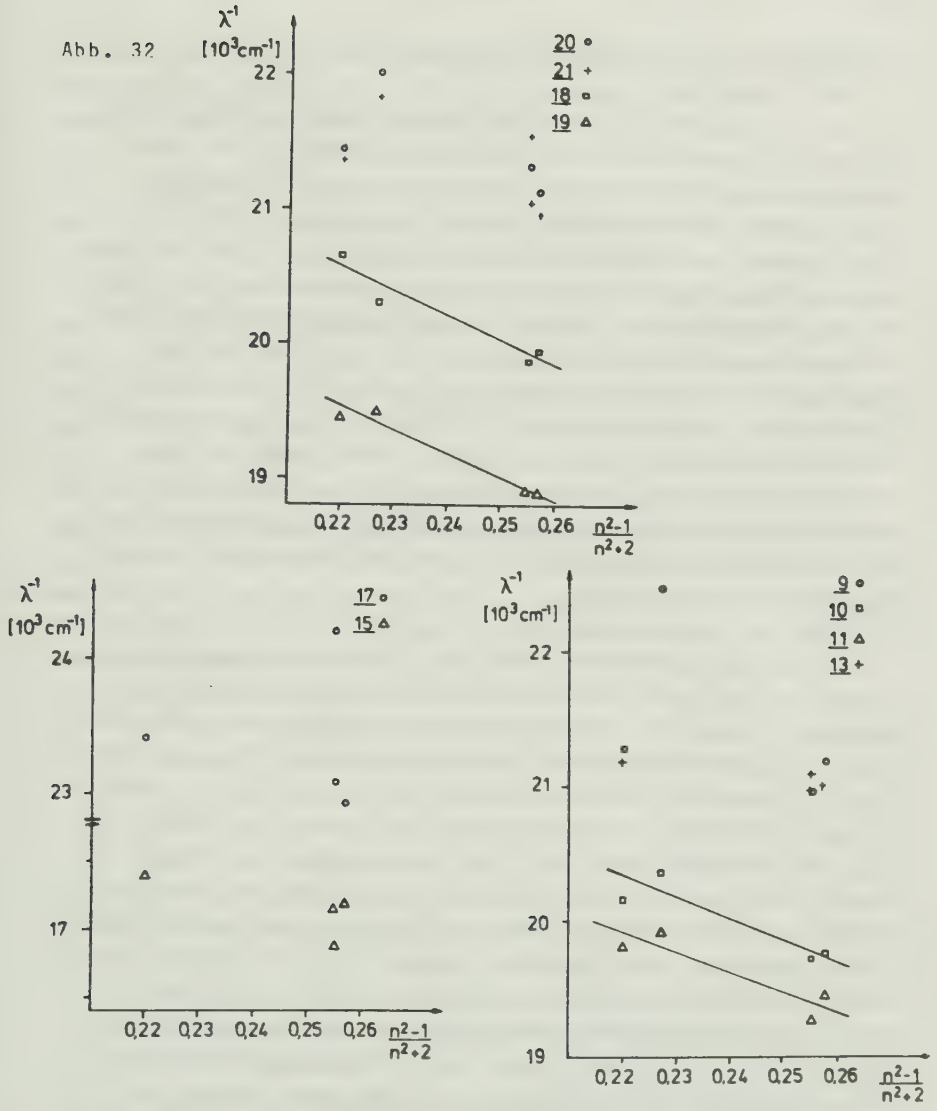
Die Polyene mit der Thiomethyl- und Methoxygruppe (13, 12) unterscheiden sich nicht, wenn die Wellenlängen der Absorptionsmaxima miteinander verglichen werden. Erst mit dem stärkeren Donator, der als Judolidylrest bei 10 vorliegt, beobachtet man eine bathochrome Verschiebung, die je nach Lösungsmittel bis über 30 nm geht. Eine weitere Rotverschiebung ergibt die Einführung der Dicyanogruppe. Bei 10 und 15 beträgt der Unterschied 88 nm, wenn die λ_{max}-Werte von CH_2Cl_2 gegenübergestellt werden. Wenn man bei Merocyaninen die Nitrogruppe statt der Carbonylgruppe als Akzeptor einführt, wird ebenfalls eine bathochrome Verschiebung registriert (50) Weniger wirkungsvoll ist die Substitution der Carbonylgruppe durch eine Nitrobenzyleinheit, wie es ein Vergleich der Daten von 12, 13 mit 17, 18 zeigt. Eine Polyenkette mit zwei Donatorfunktionen ergibt ebenfalls starke bathochrome Verschiebungen. Der Unterschied kommt bei 19 und 11 zum Ausdruck.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den π-π^*-Übergang bei linearen Polyenen, z.B. α, ω-Diphenylpolyenen wird sehr befriedigend durch die Polarisationswechselwirkung von Lösungsmittel und Polyen beschrieben (48, 51), da weder der Grundzustand noch das angeregte Niveau bei Polyenen polar sind. Das Übergangsdipolmoment ist jedoch sehr groß. Die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ist nun ein Maß für die Reaktion der Elektronenhülle des Lösungsmittels auf das hochfrequente Übergangsdipolmoment, das durch den elektronischen Übergang induziert wird. Die Verschiebung der Übergangsenergie bei den Polyenen läßt sich nur durch Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels beschreiben (52):

$$h\nu - h\nu_0 = a^{-3} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \left(\frac{E}{E'+E}\right) \left(M^2_{eg} - E\,(\alpha_g - \alpha_e)\right)$$

$h\nu_0$ entspricht dem Grenzwert für ein Gasphasenspektrum, a einem effektiven Radius des Hohlraumes, den der gelöste Stoff einnimmt, n ist der Brechungsindex des Lösungsmittels, E und E' sind gemittelte Anregungsenergien des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes, M^2_{eg} entspricht dem Übergangsdipolmoment des gelösten Stoffes, α_g, α_e sind Polarisierbarkeiten des gelösten Stoffes im Grund- und angeregten Zustand. Die Energie des π-π^*-Überganges läßt sich danach als lineare Funktion des Faktors $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ darstellen, der ein direktes Maß für die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ist. In der folgenden Abb. 32 sind für ein Teil der hergestellten Polyene die Wellenzahlen der intensivsten Absorptionsbande gegen $(n^2-1)/(n^2+2)$ aufgetragen. Die Datenpunkte der Verbindungen 9 und 17 sind als Vergleich angeführt. Bei diesen Substanzen ist die Polarität des Lösungsmittels nicht zu vernachlässigen. Erwartungsgemäß streuen diese Daten und zeigen keine Korrelation. Am nächsten kommen der linearen Abhängigkeit von λ^{-1} und $(n^2-1)/(n^2+2)$ die Verbindungen 19 ($r = -0{,}979$), 18 ($r = -0{,}99$), 10 ($r = -0{,}906$), 11 ($r = -0{,}889$), (r entspricht dem Korrelationskoeffizient der linearen Regression). Die Stei-

Abb. 32



gungen der Geraden betragen bei 19 -18.183 cm^{-1}, 18 -19.405 cm^{-1}, 10 -14.980 cm^{-1}, und bei 11 -13.926 cm^{-1}. Bei den Diphenylpolyenen mit 1-6 und 8 Doppelbindungen werden für die

Steigung Werte um -10.000 cm^{-1} gefunden (51).

Bei 15, 20 und 21 sind Abweichungen größer, bei 13 liegen die Datenpunkte ähnlich wie bei 15 ungünstig, da diese Verbindungen nicht in Hexan vermessen wurden. Daneben muß einschränkend gesagt werden, daß der Bereich für $(n^2-1)/(n^2+2)$ durch die hier verwendeten Lösungsmittel nicht optimal überstrichen wird. Dennoch kann aus den gemessenen Werten der Schluß gezogen werden, daß die Absorptionsspektren der langkettigen Polyene mit Donator- und Akzeptorgruppen an den Enden auf die Polarisierbarkeit des umgebenden Mediums ansprechen und nicht auf dessen Polarität, d.h. der Unterschied in der Polarität des Grund- und angeregten Zustandes kann nicht sehr groß sein. Bei einem ausgeprägten Ladungstransfer, durch die elektronische Anregung, sollte dies jedoch der Fall sein, wie z.B. bei 17 und 9, die stark auf die Polarität des Lösungsmittels reagieren.

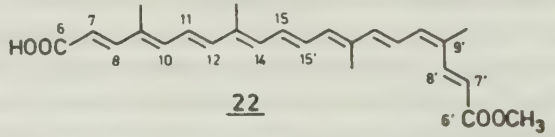
Mit größer werdender Anzahl der Doppelbindungen wird das Ausmaß des Ladungstransfers bzw. die Beteiligung der polaren mesomeren Grenzform am elektronischen Grundzustand geringer. Donator und Akzeptor werden gewissermaßen durch eine genügend lange Polyenkette "entkoppelt". Die ^{13}C-NMR-Daten, z.B. bei 15 oder 10 zeigen den Rückgang des Einflusses von Carbonyl- oder Dicyanogruppe über die α, β, γ und δ-Stellung. Dazu kommen Experimente, in welchen das Dipolmoment des Grundzustandes an einer Serie von Merocyaninen gemessen wurde (53). In der Substanzklasse $Me_2N(CH=CH)_4CHO$ mit n = 0-4 findet man einen starken Anstieg des Dipolmomentes von n = 0-2, bei n = 3 und n = 4 scheint die Kurve bereits einem Grenzwert zuzustreben. Daraus wird gefolgert, daß der Ladungstransfer in dieser Verbindungsreihe schnell mit steigender Anzahl der Doppelbindungen abfällt, bzw. die polare mesomere Grenzform zur Beschreibung des Grundzustandes zurücktritt. Auch aus der Längenabhängigkeit des Wertes β, der molekularen Hyperpolari-

sierbarkeit gemessen an 4-Dimethylaminozimtaldehyd und entsprechenden Stilben- und 1,4 Diphenylbutadienderivaten, läßt sich der gleiche Schluß ziehen (54).

In welchem Ausmaß ein Ladungstransfer über die Polyenkette bei der Anregung des α, ω-subtituierten Polyens geschieht, ist aus den bisherigen Überlegungen so zu sehen, daß dieser Effekt sehr klein sein wird und die eingefügten Donator- bzw. Akzeptorgruppen, als mehr oder weniger starke Störungen des π-Systems der Polyenkette betrachtet werden können. Ähnliche Modellbetrachtungen wurden auch bei der Deutung der Absorptionsspektren von α, ω-Diphenylpolyenen vorgenommen (55). Dort findet man z.B. Absorptionen im Bereich von 200-250 nm, die nicht bei entsprechenden Polyenen gefunden werden. Diese Übergänge können darum den Phenylgruppen zugeordnet werden, die Teilchromophore im Diphenylpolyen sind. Bei den Absorptionsspektren von 12, 11, 15 (siehe Abb. 61, 63, 69 im experimentellen Teil) liegen diese Absorptionen mit ihrem Maximum um 260 nm.

IV. Synthese von Bixindialdehyd aus natürlichem Bixin

Für die Herstellung von α, ω-substituierten Polyenen sollte außer Crocetindialdehyd ein zweiter Polyendialdehyd verfügbar sein. Dazu bietet sich die Umwandlung eines im Handel erhältlichen Naturstoffs - das Bixin 27 an.



22

6'-Methylhydrogen-9'-cis-6,6'-diapocarotin-6,6'-dioat

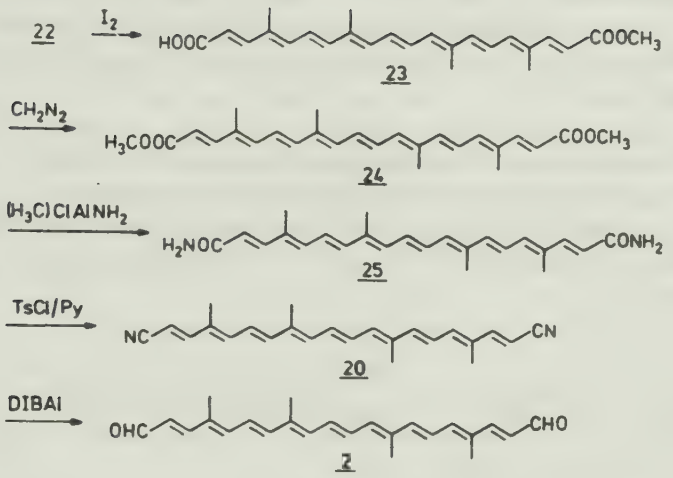
Es handelt sich um den Monomethylester einer C_{24}-Polyendicarbonsäure mit einer Z-Doppelbindung in 9'-Position der Polyenkette.

Bixindialdehyd (2) läßt sich in kleinen Mengen durch gemäßigten oxidativen Abbau aus Lycopin gewinnen (56), oder durch eine aufbauende Synthese (57). Die folgende Untersuchung zeigt einen Weg den Bixindialdehyd aus Bixin herzustellen. Zunächst wird von den durchgeführten Experimenten das beste Verfahren im Schema 12 zusammengefaßt.

Das zunächst gereinigte (58) und in Eisessig umkristallisierte Bixin wird mit Jod isomerisiert (59). Charakteristische Daten aus dem IR-Spektrum sind die beiden C=O-Streckschwingungen bei 1710, 1675 cm^{-1}. Die C=C-Streckschwingungen 1612, 1597, 1560 cm^{-1} und die CH-Deformationsschwingungen bei 978, 960 cm^{-1}.

Die Methylierung von 23 zum trans-Methylbixin (24) erfolgt quantitativ mit Diazomethan. (IR-Daten: $\nu_{C=O}$ = 1715 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ = 1612, 1597, 1560 cm^{-1}, $\nu_{CH\text{-def.}}$ = 980 cm^{-1}.

Schema 12



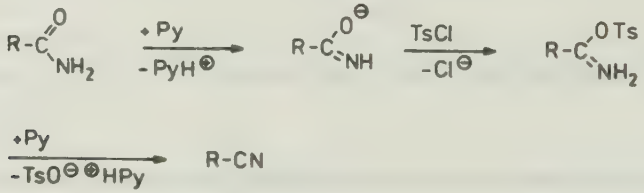
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt sehr charakterisch nach hohem und tiefem Feld verschoben die olefinischen Protonen, die in α-(5,9 ppm) bzw. β-(7,44 pppm) Stellung zur Estergruppe stehen. Die Signale sind als Dublett (AB-System) aufgespalten (J = 15,6 Hz) (60). Die Methylgruppen der Esterfunktion liegen bei 3,8 ppm, die der Polyenkette bei 2,0 und 1,97 ppm.

Die direkte Überführung von Methylbixin zum Norbixindinitril (20) mit $(CH_3)_2AlNH_2$ in siedendem Xylol (61) gibt nur geringe Ausbeuten (< 5%). Eine Synthese über das Norbixindiamid (25) wird notwendig. Für die Aminolyse von Carbonsäureestern existieren mehrere Methoden (62). Besonders milde Bedingungen gewährt der Einsatz von Dimethylaluminiumamiden oder Methylchloroaluminiumamid. Wobei letztgenanntes Reagenz aus Trimethylaluminium und Ammoniumchlorid bequem herstellbar ist (63):

$$(H_3C)_3Al + NH_4Cl \xrightarrow[0-20°C]{} (H_3C)ClAlNH_2 + 2\,CH_4$$

Die Aminolyse bei 50°C in Toluol ausgeführt (18 h), mit einem Überschuß von $(H_3C)ClAlNH_2$ gibt nahezu quantitativ das Norbixindiamid. Das in Toluol unlösliche ziegelrote Norbixindiamid ($\nu_{C=O}$ = 1660 cm^{-1}) wird ohne weitere Reinigung zur Dehydratisierung verwendet.

Zur Überführung von Carbonsäureamiden in Nitrile sind eine Reihe unter milden Reaktionsbedingungen verlaufende Verfahren bekannt (64). Am ergiebigsten ist die Dehydratisierung des Norbixindiamids mit Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin (65):



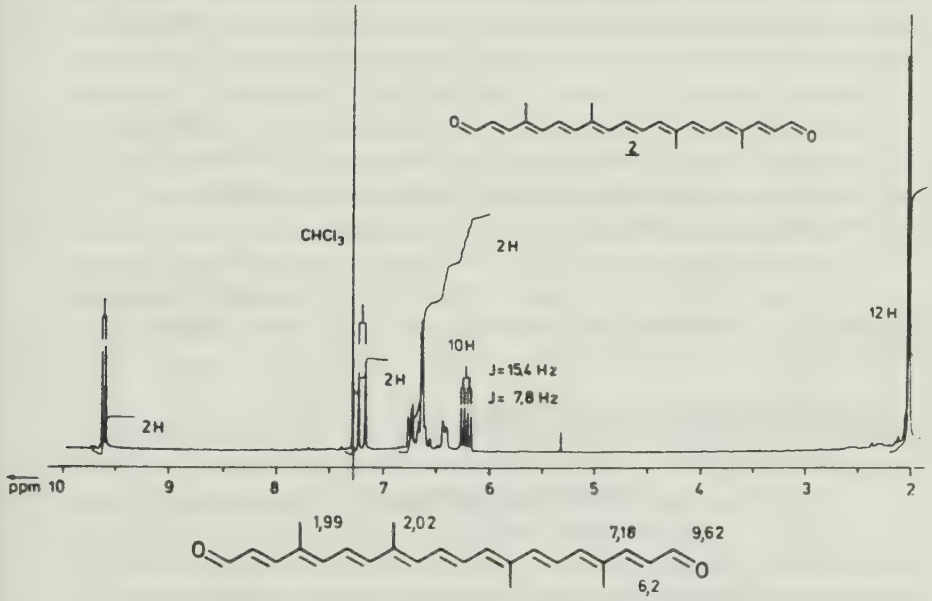
Im vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich mit Pyridin das Imidocarbonsäuresalz, das mit Tosylchlorid zum Imidoester sulfoniert und baseninduziert zum Nitril umgewandelt wird. Nach der chromatographischen Trennung des Reaktionsgemisches ist die Ausbeute 70%. Der Rest des Gemisches ist sehr polar und bleibt bei der Trennung in der Startzone zurück, möglicherweise bildet sich als Nebenprodukt ein Sulfonamid.

Die Systeme Trifluoressigsäureanhydrid/Pyridin (66) oder Chlorsulfonylisocyanat/Triethylamin (67) ergeben wesentlich schlechtere Resultate. Die Ausbeute liegt nicht höher als 30%.

^1H-^{13}C-NMR-, IR-, UV-VIIS-Spektren des Norbixindinitrils befinden sich im experimentellen Teil (s. Seite 91 ff.).

Die partielle Reduktion des Norbixindinitrils gelingt mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und ist bereits an anderen Polyendinitrilen erfolgreich angewendet worden (68), während mit der Stephen-Reduktion bei dieser Stoffklasse keine Beispiele bekannt sind. Das Dinitril (26) wird in Hexan suspendiert und bei 0°C mit 2.Äquiv. DIBAL 30 min. gerührt. Es entsteht ein stabiler Aluminium-Imin-Komplex, der mit 2N H_2SO_4 in THF den Bixindialdehyd in ca. 80% Ausbeute ergibt. IR-Daten sind in Tab. 2 dargestellt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Abb. 33.

Abb. 33



IV.1. Versuche zur partiellen Reduktion von Methylbixin (24)

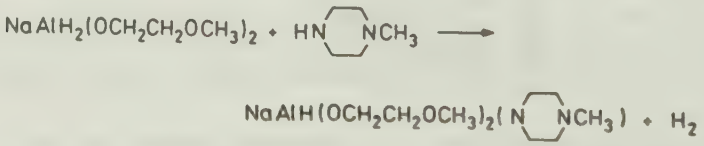
Es ist eine große Anzahl von Reduktionsmitteln bekannt, die Carbonsäureester, auch Dicarbonsäureester zu Aldehyden

bzw. Dialdehyden reduzieren (69). Eine spezielle Anwendung auf Polyendicarbonsäureester wird in der Literatur bis 1972 (13) erwähnt und allgemein nicht empfohlen. Einzelheiten sind jedoch nicht angeführt. Deshalb werden einige Versuche unternommen, mit verschiedenen Aluminiumhydriden die partielle Reduktion von Methylbixin durchzuführen. Als aussichtsreiche Reduktionsmittel erscheinen aus der Klasse der Alkoxyaluminiumhydride (70) das Natrium-bis(ethoxy-methoxy)aluminiumhydrid (SMEAH) und eine Modifikation dieses Reagenzes mit N-Methylpiperazin oder Morpholin (71). Unter den Diorganoaluminiumhydriden wird das Diisobutylaluminiumhydrid besonders häufig verwendet (72). Untersucht wird auch Bis-(methylpiperazinyl)-aluminiumhydrid, mit welchem gute Ergebnisse erzielt werden und keine Überreaktion zum Alkohol zu beobachten ist (73).

Mit SMEAH und Diisobutylaluminiumhydrid sind die Versuche erfolglos den Bixindialdehyd zu gewinnen. In beiden Fällen lassen sich keine Bedingungen finden, um die Überreaktion zum Alkohol zu vermeiden.

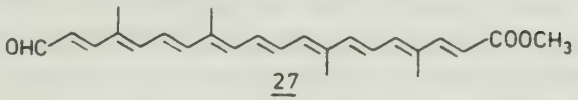
Wird das SMEAH mit 1.Äqui. Methylpiperazin modifiziert (Schema 13) - verläuft die Reduktion bei 25°C sehr langsam:

Schema 13



Entnimmt man Proben während der Reaktion und untersucht das Gemisch nach der Aufarbeitung mit Dünnschichtchromatographie sind 6 verschiedene Fraktionen zu erkennen, die den möglichen Zwischenstufen entsprechen, wenn der Polyendicarbonsäureester zum Polyendialkohol reduziert wird. Chromatographisch lassen sich die 3 Fraktionen mit hohen R_f-Werten isolieren. Dabei entspricht die erste Fraktion dem Methylbixin, die zweite dem

6-Methyl-6-oxo-6,6-diapocarotin-6-oat 27:

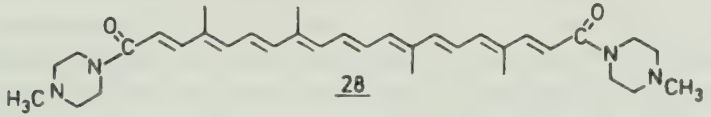


27

eine Verbindung, bei der eine Esterfunktion zum Aldehyd reduziert ist. (IR-Spektrum: $\nu_{C=O}$ = 1710 cm^{-1} Estergruppe, ν $\nu_{C=O}$ = 1670 cm^{-1} Aldehyd). Die dritte Fraktion entspricht dem Bixindialdehyd (2). Verbindung 27 und 2 treten als stationäre Konzentrationen in der oben beschriebenen Reaktion (Reduktionsmittel wird im Überschuß eingesetzt) auf, die um 7 bzw. 8% liegen. Denn Versuche, die mit unterschiedlicher Reaktionszeit durchgeführt werden, ergeben immer die gleichen Mengen der beiden Produkte 27 und 2. Damit ist diese Methode ebenfalls ungeeignet, den Bixindialdehyd in größeren Mengen herzustellen.

Ein weiterer Versuch beschäftigt sich mit dem Bis-Methylpiperazinoaluminiumhydrid (BMPA), das durch Reaktion von einem Äquiv.Aluminiumhydrid mit 2 Äquiv.N-Methylpiperazin hergestellt wird:

Die Reaktion der Carbonsäureester verläuft bei diesem Reagenz über die Carbonsäureamide zum Aldehyd (73). Die Umsetzung wird in kochendem THF ausgeführt und erbrachte auch nach langer Reaktionszeit nur das Norbixindiamid 28:



28

Die Verbindung ist in 1N HCl löslich. Die C=O-Streckschwingung wird bei 1630 cm^{-1} registriert und im ^{1}H-NMR-Spektrum

liegen die Protonen des Methylpiperazinorringsystems bei 3,74 und 2,48 ppm, jeweils als Triplett aufgespalten. Die N-Methylgruppen absorbieren bei 2,38 ppm, die Methylgruppen der Polyenkette bei 2,01 ppm.

V. AUSBLICK

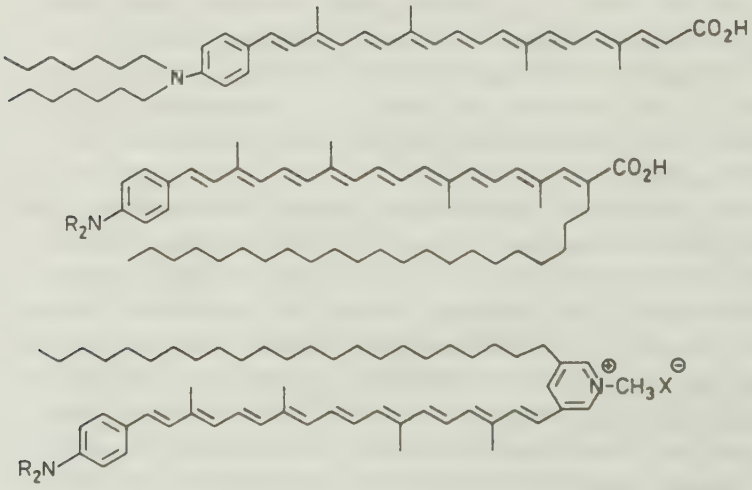
In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß Polyene mit Donator- und Akzeptorgruppen an den Enden aus Polyendialdehyden in guter Ausbeute hergestellt werden können. Damit ist der Weg geöffnet, die physikalischen Eigenschaften dieser Substanzklasse im Hinblick auf ihre Eignung für eine molekulare Elektronik zu studieren (Informationsübertragung und -speicherung). Ein wichtiges Ergebnis der in dieser Arbeit durchgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen ist der Befund der Solvatochromie an den Absorptionsspektren der α, ω-substituierten Polyene, nämlich daß kein ausgeprägter Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor über die Polyenkette vorliegt (s. Seite 3, Abb. 3).

Diese Resultate sollen mit den Ergebnissen der Untersuchungen an Polyazetylen verglichen werden. Im Gegensatz zu den oben dargestellten löslichen Polyenen handelt es sich beim Polyazetylen um ein unlösliches Polymer mit einer durchschnittlich höheren Konjugationslänge, die jedoch weit gestreut ist. (Die α, ω-substituierten Polyene können mit genau definierter Ketten- und damit Konjugationslänge hergestellt werden.) Die Messung der transienten Photoleitfähigkeit an Polyazetylen (5) bringt als wesentliches Resultat, daß durch die Einstrahlung von Licht bewegliche Ladungsträger erzeugt werden, die im elektrischen Feld hauptsächlich entlang der Polyenketten wandern und Schubwege bis zu 400 Å erreichen, eine Distanz, die für die Architektur einer molekularen Elektronik durchaus auszureichen scheint. (Tunnelprozesse, die zu einem Verlust an Information führen würden, liegen vermutlich außerhalb dieser Entfernung.) Die Messung der Hyperpolarisierbarkeit 3. Ordnung an Polyazetylen parallel zu den Polyenketten ($\chi^{(3)}=10^{-9}$ esu (80)) deutet durch den außerordentlich hohen Wert ebenfalls auf die große Beweglichkeit der π-Elektronen entlang des σ-Grundgerüstes hin. Bis heute hält die Diskussion unter den Phy-

sikern an, ob die Beweglichkeit der photogenerierten Ladungsträger und die große Hyperpolarisierbarkeit ausreichende Hinweise dafür sind, daß sich die Polyenketten im Polyazetylen wie "molekulare Drähte" verhalten.

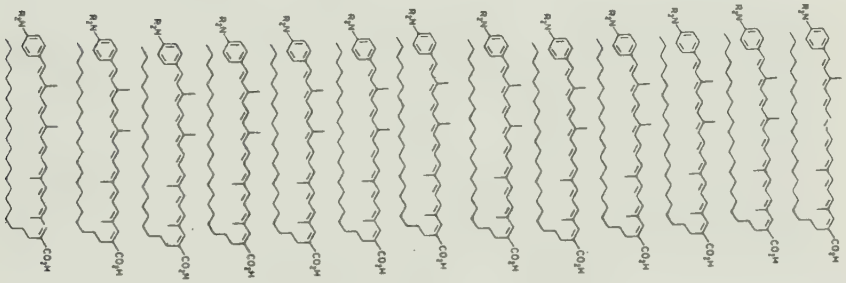
Eine Möglichkeit die Frage zu beantworten liegt darin, optische Untersuchungen an α, ω-substituierten Polyenen in einem wohlgeordneten Zustand durchzuführen, in dem Donator- und Akzeptorgruppe bei allen Molekülen gleichartig angeordnet sind. Durch die Langmuir-Blodget-Technik (LB) ist dies möglich, da der Elektronenakzeptor als hydrophiles und der Donator als hydrophobes Ende gestaltet werden kann. Vorversuche mit all-trans-Bixin sind bereits erfolgreich durchgeführt worden. Dabei wurde der C_{24}-Polyendicarbonsäuremonomethylester in Arachinsäure eingelagert (81). Die Polyene mit Donator- und hydrophiler Akzeptorgruppe könnten mit langkettigen gesättigten Resten versehen werden, wie Schema 14 zeigt.

Schema 14:



Dadurch sollten noch günstigere Voraussetzungen vorhanden sein, LB-Schichten mit diesen Substanzen zu erzeugen. Die zu erwartende Anordnung in einer LB-Schicht ist in Abb. 34 skizziert.

Abb. 34:



In diesem hoch geordneten System sollen nun analoge Experimente durchgeführt werden, wie dies bereits an Polyazetylen geschah. In den LB-Schichten aus α, ω-substituierten Polyenen sollte sogar ohne äußeres angelegtes elektrisches Feld ein Photostrom auftreten (photovoltaischer Effekt), da die eingebauten Donator- und Akzeptorgruppen - ähnlich wie in einem p-n-Übergang eines Halbleiters - ein "inneres" Feld bilden, das die photogenerierten Ladungen trennt.

Ein weiteres wichtiges Experiment zum Nachweis des Ladungstransfers ist die Messung geeigneter Schwingungsmoden im angeregten Zustand des Polyens. Wie bereits beschrieben (s. Seite 3) eignen sich dazu z.B. die Streckschwingung der Akzeptorgruppe, die im elektronisch angeregten Zustand bei einem Ladungstransfer, wegen der geänderten Bindungsordnung, stark verstimmt würde. Zur Durchführung dieser Experimente sind noch einige experimentelle Schwie-

rigkeiten von physikalischer Seite aus dem Weg zu räumen, doch die Verfügbarkeit der erforderlichen Moleküle durch den in dieser Arbeit erschlossenen Syntheseweg öffnet ein weites Feld für physikalische Untersuchungen.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Zu einer molekularen Elektronik sollen Grundbausteine untersucht werden. Für die Informations- bzw. Energieübertragung werden Polyene als mögliche Grundelemente angesehen. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Verbindungen, ausgehend von Polyendialdehyden 1, 2 und 14 (s. Seite 18), durch die Wittigreaktion und Knoevenagelkondensation hergestellt: 11-(Julolidyl-11,12'-diapocarotin-12'-al (9), 7-Julolidyl-7,8'-diacarotin-8'-al (10), 5-Julolidyl-18-nor-5,6'-diapocarotin-6'-al (11), 7-(4-Methoxyphenyl-7,8'-diapocarotin-8'-al (12), 7-(4-Methylthiophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al (13) (s. Seite 18), 7-Julolidyl-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin (15), 7-(4-Methylthiophenyl)-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin (16) (s. Seite 39), 7-(4-Methylthiophenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'-diapocarotin (18), 7-(4-Methoxyphenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'-diapocarotin (17) (s. Seite 46), 7-(4-Cyanophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al (21) (s. Seite 49). Die Charakterisierung dieser α, ω-substituierten Polyene erfolgt durch IR-, ^{1}H-^{13}C-NMR- und UV-VIS-Spektroskopie. Die Absorptiongsspektren wurden in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität aufgenommen. Dabei wird die Verschiebung des Absorptionsmaximums durch die Polarisationswechselwirkung von Lösungsmittel und Polyen bestimmt und nicht durch die Lösungsmittelpolarität. Damit ist in den dargestellten, langkettigen, α, ω-substituierten Polyenen der Ladungsübergang von Donator zum Akzeptor durch die Absorptionsspektren nicht erkennbar. Die Endgruppen können als Störung des π-Elektronensystems des Polyens betrachtet werden.

Für den oben erwähnten Bixindialdehyd (2) wurde ein Syntheseweg von Bixin ausgehend entwickelt (s. Seite 56). Aus isomerisiertem Bixin (23) wurde Methylbixin (24) hergestellt, ein C_{24}-Polyendicarbonsäureester, der durch Aminolyse zum Norbixindiamid (25) überführt wird, dessen Dehy-

dratisierung Norbixindinitril (20) ergibt. Die partielle Reduktion des Dinitrils mit Diisobutylaluminiumhydrid ergibt Bixindialdehyd (2). Versuche Methylbixin partiell zu reduzieren (s. Seite 59) bleiben unbefriedigend.

VII. Experimenteller Teil

VII.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Die hier verwendeten und abgewandelten Carotinoide werden nach der IUPAC-Nomenklatur bezeichnet (74).

Zum präparativen Teil:

Alle Umsetzungen mit Carotinoiden werden unter Stickstoff oder Argon ausgeführt, außer der Darstellung von Methylbixin aus natürlichem Bixin. THF wird zunächst durch eine Säule mit basischem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe I) filtriert und dann unter N_2 oder Ar über $LiAlH_4$ vor Gebrauch 24h gekocht. Die feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen werden in ausgeheizten Glasgefäßen vorgenommen.

Trennung der Stoffgemische mit Mitteldruckchromatographiesystem B-680 (Fa.Büchi). Für trocken gepackte Säulen (37) wird Kieselgel 60, 0,04-0,064 mm (Fa. Merck) und bei sedimentiertem Säulenbett Li Chroprep. Si 60, 15-25 um (Fa. Merck) eingesetzt. Die Laufmittel CH_2Cl_2 und Essigsäureethylester (reinst, Fa. Merck) werden direkt verwendet. Qualität der Säule wird durch Ermittlung der Bodenzahl und Symmetriefaktor bestimmt.

Dünnschichtchromatographie mit DC-Alufolien, Beschichtung Kieselgel 60 F 254, Dicke 0,2 mm (Fa. Merck). Ausgangsverdingungen stammen von den Firmen Roth, Merck, Aldrich, Fluka. Crocetindialdehyd stellte Fa. Hoffmann-La Roche zur Verfügung.

Zum analytischen Teil:

^{1}H-NMR-Spektren: Brucker WM 250 (250 MH), Varian EM 360A (60 MHz), $CDCl_3$ als Lösungsmittel TMS als interner Standard
^{13}C-NMR-Spektren: Brucker WM 250 (62,89 MHz). $CDCl_3$ als Lö-

sungsmittel. TMS als interner Standard (Signalmultiplizität: s = singulett, d = duplett, t = triplett, q = quartett, qui = quintett).
IR-Spektren: Perkin Elmer 283, Proben als KBr-Preßlinge (Bandenintensität: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach).
UV-VIS-Spektren: Cary 17 D, Lösungsmittel: CH_2Cl_2, Hexan, Cyclohexan, DMF (Uvasol Fa. Merck, Ethanol abs. (Fa. Baker). Ein Teil der Spektren wurde digitalisiert, die Extinktionswerte in $\log\varepsilon$ umgerechnet und als $\log\varepsilon = f(\lambda)$ dargestellt.
Massenspektrometrie: Varian MAT 711.

VII.2. Synthesen der α-, ω-substituierten Polyene

VII.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von 7-(4-Methylthiophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al(13),7-(4-Methoxyphenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al(12) und 7-Julolidyl-7,8'-diapocarotin- 8'-al(10):

1,86 m mol entsprechendes Phosphoniumsalz werden in 20 ml THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Mit einer Spritze werden dazu 1,16 ml 1,6 BuLi-Lösung (Hexan) getropft und 1h gerührt. Die dunkelrote Ylidlösung wird dann in den aufgesetzten Tropftrichter überführt.

In einem zweiten Gefäß werden 0,5 g Crocetindialdehyd (1,6 m mol) in 50 ml THF gelöst. Im Argonstrom werden Tropftrichter mit Ylidlösung und Kolben mit Dialdehydlösung verbunden, die Dialdehydlösung wird auf -78°C gekühlt und die Ylidlösung wird langsam zugetropft. Ist die Ylidlösung zugegeben, wird das Kühlbad entfernt und 5h gerührt. Zur THF-Lösung mit dem Reaktionsgemisch wird 100 ml CH_2Cl_2 zugefügt und 3 mal mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die getrocknete organische Phase wird am Rotationsverdampfer abgezogen und in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen.

Untersuchung des Rohproduktgemisches mit Dünnschichtchromatographie ergibt jeweils drei Hauptfraktionen: Rohproduktgemisch bei 12, Laufmittel: CH_2Cl_2/Essigester 20:1 R_{f1} = 0,86, R_{f2} = 0,6, R_{f3} = 0,38; bei 13, Laufmittelgemisch: CH_2Cl_2/Essigester 40:1, R_{f1} = 0,8, R_{f2} = 0,37, R_{f3} = 0,15. bei 10, Laufmittelgemisch: CH_2Cl_2/Essigester 30:1, R_{f1} = 0,61, R_{f2} = 0.42, R_{f3} = 0,23.

Die Trennung erfolgt auf dem Mitteldruck-Chromatographiesystem, wobei als Laufmittelgemische die der DC-Analyse verwendet werden. Die Säule mit dem ϕ = 49 mm und L = 460 mm ist mit 480 g Kieselgel (0,015-0,04 mm) trocken gepackt. Der Arbeitsdruck liegt bei 10-15 bar, bei einem Kolbenhub von 100% ist die Durchflußrate 29 ml/min. Die Probenaufgabe geschieht über eine Probenschlaufe (V_{max} = 25 ml). Die aufgefangenen 3 Fraktionen werden am Rotationsverdampfer zur Trokkne abgezogen und im Hochvakuum getrocknet. Das Stoffmengenverhältnis der drei Fraktionen beträgt ungefähr 1:3:1. Die Ausbeute des Polyenaldehyds (mittlere Fraktion) bezogen auf Crocetindialdehyd von dem ein Teil (letzte Fraktion) wieder zurückgewonnen wird, beträgt dann zwischen 45% und 55%.

Elementaranalysen:

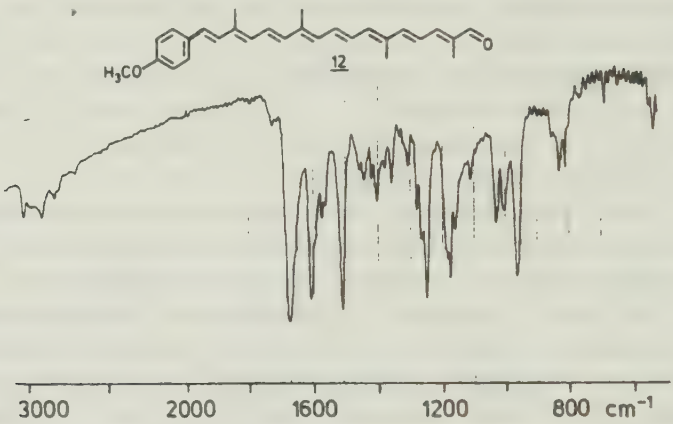
zu 12, $C_{28}H_{32}O_2$ (400,56) ber. C = 83,96%, H = 8,05%
gef. C = 83,21%, H = 7,96%

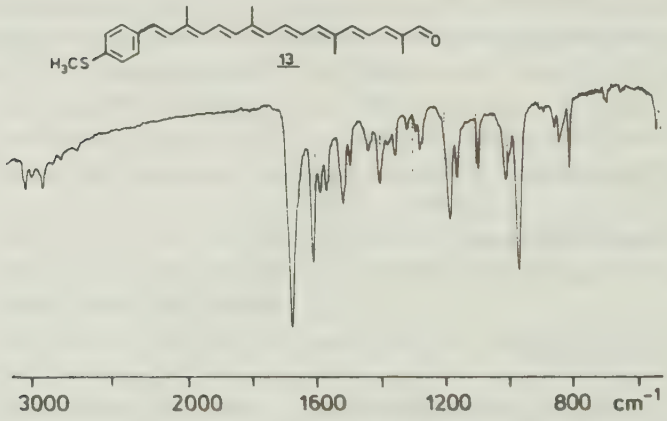
zu 13, $C_{28}H_{32}OS$ (416,62) ber. C = 80,72%, H = 7.74%
gef. C = 80,95%, H = 8,11%

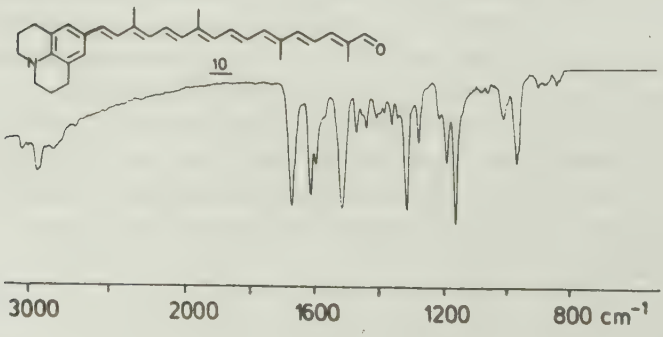
zu 10, $C_{33}H_{39}OH$ (465,68) ber. C = 85,11%, H = 8,44%, N=3,01%
gef. C = 84,82%, H = 8,23%, N=2,94%

IR-Spektren zeigen die folgenden Abbildungen 35.

Abb. 35

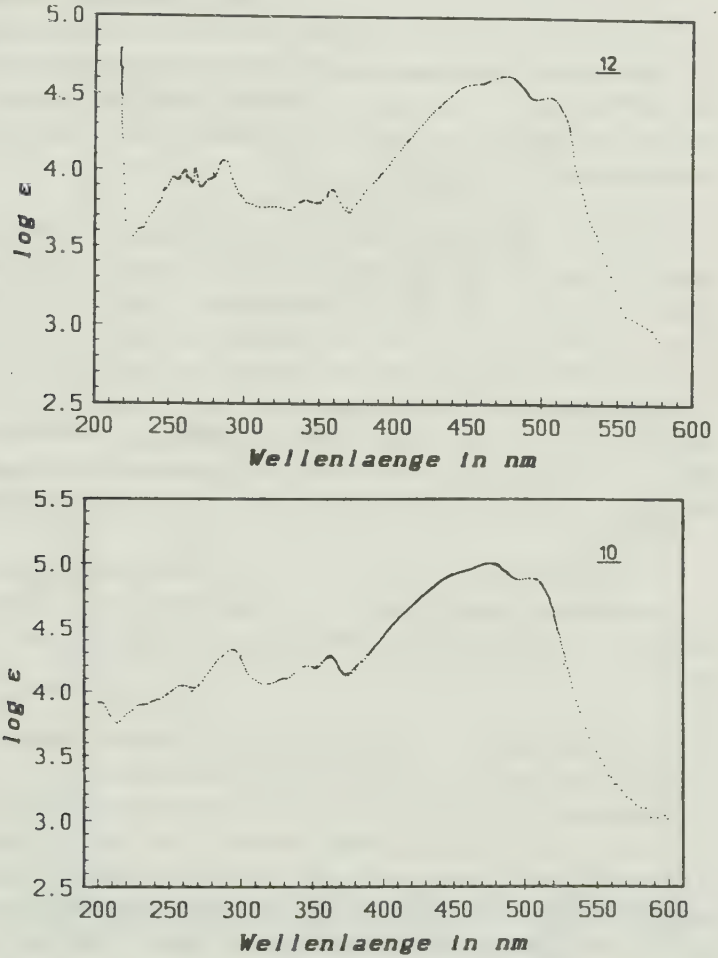






UV-VIS-Spektren von 10 (0,43 mg in 0,1 l Cyclohexan) und 12 (0,55 mg in 0,1 l Cyclohexan) zeigen Abbildungen 36:

Abb. 36



Für 13 in Cyclohexan (0,45 mg in 0,1 l) λ_{max} = 474 nm, E = 0,93, ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektren siehe ab Seite 19.
Massenspektrometrie: FD: 12 m/e:400, 13 m/e:416.

VII.2.2. 5-Julolidyl-18-nor-5,6'-diapocarotin-6'al (11)

0,55 mg (0,95 m mol) Julolidylmethylentriphenylphosphoniumjodid (578,47 g/mol) werden in 20 ml THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dazu werden mit einer Spritze über ein Septum 0,62 ml 1,6 M-BuLi-Lösung (Hexan) zugetropft. Nach 1h Rühren wird die dunkelrote Ylidlösung in den aufgesetzten Tropftrichter überführt.

0,3 g (0,86 m mol) Bixindialdehyd (348,48 g/mol) wird in 50 ml THF gelöst und ebenfalls auf 0°C gekühlt. Der Tropftrichter wird - wie bereits beschrieben - aufgesetzt. Das Ylid wird nun langsam zur Dialdehydlösung zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt und weitere 4h gerührt. Es wird 150 ml CH_2Cl_2 zugefügt, in den Scheidetrichter gegeben und 3 mal mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur Trennung wird mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen.

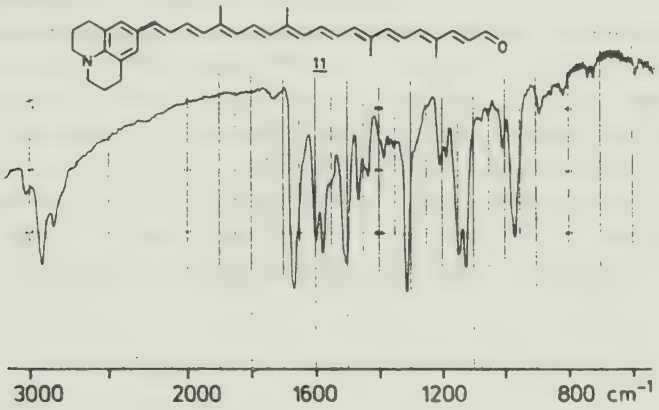
Untersuchung des tief roten Reaktionsgemisches mit Dünnschichtchromatographie ergibt 3 Hauptfraktionen, Laufmittelgemisch: CH_2Cl_2/Essigester 30:1, R_{f1} = 0,73, R_{f2} = 0,5, R_{f3} = 0,34.

Das Stoffgemisch wird durch Flash-Chromatographie getrennt. Die Säule mit ϕ = 40 mm, l = 580 mm wird mit ca. 300 g Kieselgel (0,04-0,063 mm), im Laufmittelgemisch (CH_2Cl_2/Essigester 30:1) aufgeschlämmt, gefüllt. Die Trennung wird mit 1,1 bar N_2-Druck durchgeführt. Die erste Fraktion ergibt nach dem Eindampfen 108 mg, die zweite 0,2 mg und die dritte 80 mg. Das Produktverhältnis ist hier 1:2,5:1,5 mit 60% Ausbeute von (11) bezogen auf die verbrauchte Menge des Bixindialdehyds.

EA: $C_{37}H_{43}NO$ (517,75), ber. C = 85,83%, H = 8,37%, N = 2,7%
gef. C = 84,8%, H = 8,57%, N = 2,53%

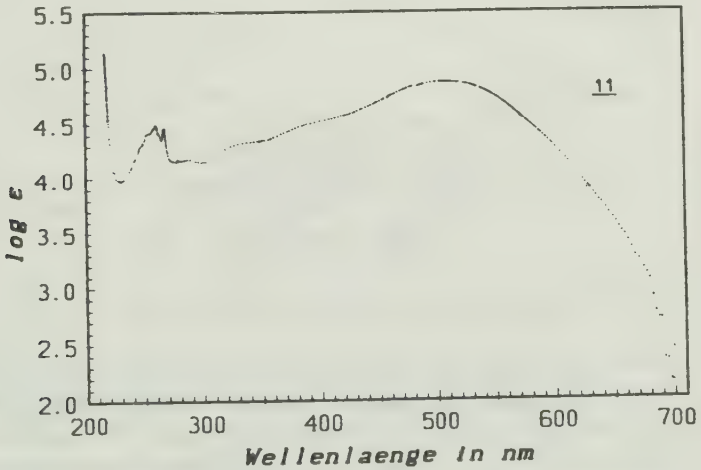
IR-Spektrum zeigt Abb. 37:

Abb. 37



UV-VIS-Spektrum zeigt Abb. 38:

Abb. 38



^{1}H-NMR-Spektrum siehe Seite 23.

Die erste Fraktion bei der oben beschriebenen Trennung entspricht 5,5'-Julolidyl-18,18'-dinor-5,5'-diapocarotin (19).

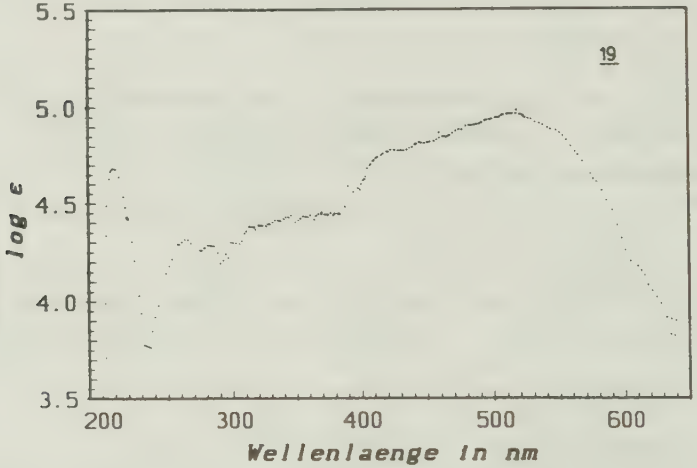
E.A.; $C_{50}H_{58}N_2$(687,02), ber. C = 87,41%, H = 8,51%, N = 1,73%
gef. C = 86,23%, H = 8,62%, N = 1,39%

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3020 w, 2980 m, 2850 w, 1600 m, 1505 m, 1498 m, 1462 m, 1458 m, 1310 s, 1150 m, 977 m, 960 m.

^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz): olefinische, aromatische H 7,33-6,22 ppm (ca. 22 H), 3,16 ppm (t, 8 H), 2,74 ppm (t, 8 H), 2,01-1,91 ppm (m, 20 H).

UV-VIS-Spektrum zeigt Abb. 39:

Abb. 39



VII.2.3. 11-Julolidyl-11,12'-diapocarotin-12'-al (9)

Das Verfahren von 11 wird hier ebenfalls durchgeführt. Die aus 0,77 g (1,33 m mol) Julolidylmethyltriphenylphosphoniumjodid und 0,87 ml 1,6 M BuLi-Lösung in THF bereitete Ylidlösung wird zu 200 mg (1,2 m mol) Dimethyloctatriendial - in 40 ml THF gelöst - bei 0°C zugetropft. Danach wird die Kühlung entfernt und 4h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird

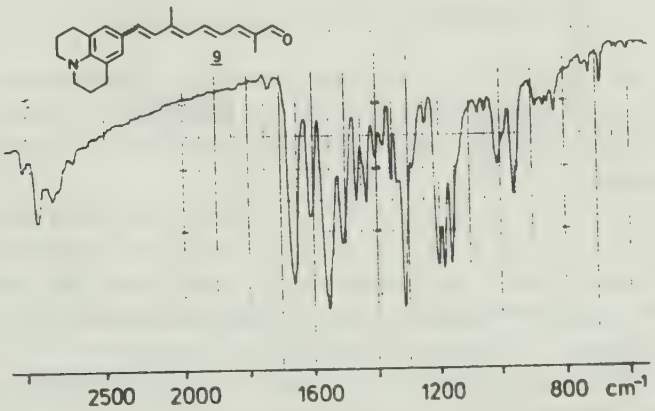
mit 100 ml CH_2Cl_2 versetzt und 3 mal mit 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Eindampfen wird mit 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, um die Produkte zu trennen. DC-Analyse mit Laufmittel CH_2Cl_2/Essigester 30:1, zwei Hauptfraktionen: R_{f1} = 0,73, R_{f2} = 0,45.

Die Trennung wird mit MPLC durchgeführt, wobei ähnliche Bedingungen vorliegen, wie bei 13, 12 und 10 beschrieben. Als Laufmittel wird CH_2Cl_2/Essigester 30:1 verwendet. Als erste Fraktion werden 17 mg Substanz isoliert, die zweite Fraktion sind 200 mg von 9, dies entspricht einer Ausbeute von 50%.

EA: $C_{23}H_{27}NO$ (333,47), ber. C = 82,84%, H = 8,16%, N = 4,2%
gef. C = 82,26%, H = 8,07%, N = 4,13%

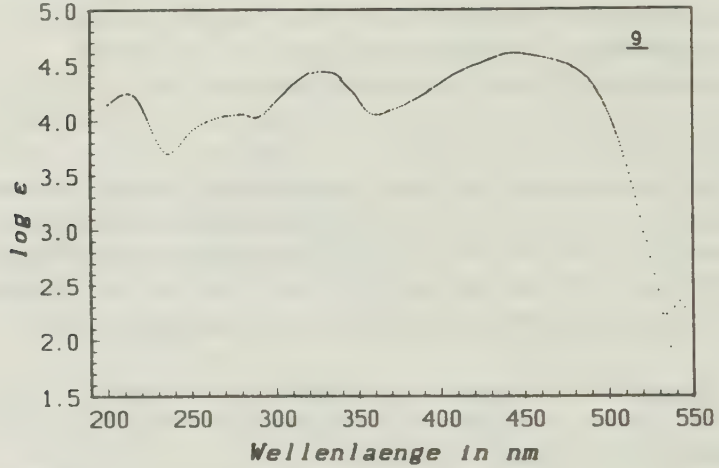
IR-Spektrum zeigt Abb. 40:

Abb. 40



UV-VIS-Spektrum zeigt Abb. 41 (0,48 mg in 0,1 l Hexan)

Abb. 41



^{1}H-NMR-Spektrum siehe Seite 20.

VII.2.4. 7-(4-Cyanophenyl)-7,8'-diapocarotin-8'-al (21)

Das Verfahren von 11 wird hier ebenfalls angewendet. Das Ylid wird aus 0,31 mg (0,75 m mol) 4-Cyanobenzyltriphenylphosphoniumchlorid (413,89 g/mol) und 0,47 ml 1,6 M BuLi-Lösung hergestellt (20 ml THF, o°C).

Zu 200 mg (0,67 m mol)Crocetindialdehyd in 30 ml THF wird die dunkelrote Ylidlösung bei 0°C zugetropft und danach 4h gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie bei 9 beschrieben.

Die DC-Analyse ergibt drei Fraktionen (Laufmittel: CH_2Cl_2/Essigester 20:1): R_{f1} = 0,7, R_{f2} = 0,58, R_{f3} = 0,48. Mit MPLC wird das Produktgemisch getrennt. Die Bedingungen sind wie bei 13, 12 und 10, Die Säule wird nach Sedimentationstechnik gepackt. Als Laufmittelgemisch dient CH_2Cl_2/Essigester 40:1. Drei Fraktionen werden isoliert: 1.) 60 mg,

2.) 120 mg, 3.) 50 mg (1:2,5:1,4). Die zweite Fraktion entspricht 21 mit einer Ausbeute von 60%, bezogen auf verbrauchten Dialdehyd.

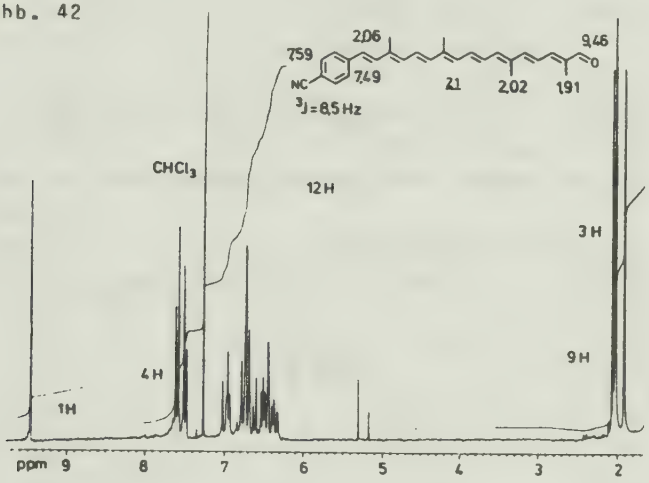
EA: $C_{28}H_{29}NO$ (395,55), ber. C = 85,02%, H = 7,39%, N = 3,54%
gef. C = 84,86%, H = 7,42%, N = 3,42%

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3030 w, 2920 w, 2850, 2220 s, 1660 vs, 1605 vs, 1564 s, 965 vs.

Massenspektrometrie: FD: m/e = 395.

^1H-NMR-Spektrum zeigt Abb. 42:

Abb. 42



UV-VIS-Spektrum (0,29 mg im 0,1 l Cyclohexan) λ_{max} = 464 nm, E = 0,44.

VII.2.5 Arbeitsvorschrift für 7-(4-Methylthiophenyl)-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin(10) und 7-Julolidyl-7'-dicyano-7,7'-diapocarotin (15).

0,2 m mol Phenylpolyenaldehyd (13 MW: 416,6 g/mol, 10 MW: 466,7 g/mol) werden in 30 ml THF gelöst, dazu gibt man 26 mg (0,4 m mol) Malondinitril (66,06 g/mol), einen Tropfen Piperidin und etwas Na_2SO_4. Nach 4 Tagen wird die tiefviolet-

te Lösung von Na_2SO_4 abgetrennt, eingedampft und in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und für die Trennung vorbereitet. Diese erfolgt auf dem MPLC-System, wie bereits beschrieben. DC-Analyse für 16: Laufmittel CH_2Cl_2/Essigester 20:1, R_{f1} = 0,7, R_{f2} = 0,58 (Ausgangsverbindung 13), für 15: Laufmittel CH_2Cl_2/Essigester 60:1, R_{f1} = 0,41, R_{f2} = 0,29 (Ausgangsverbindung 10). Die Ausbeute beträgt ca. 50%, wobei ca. 15% Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden.

EA zu 16,

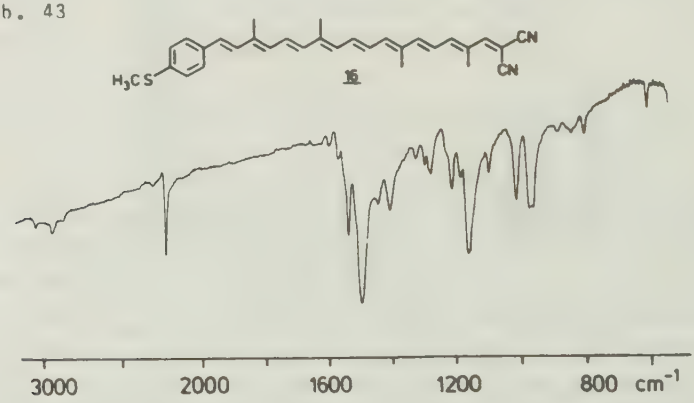
$C_{31}H_{33}N_2S$ (465,68), ber. C = 79,96%, H = 7,14%, N = 6,02%
gef. C = 79,65%, H = 6.96%, N = 5,8%

zu 15

$C_{36}H_{39}N_3$ (513,73), ber. C = 84,17%, H = 7,65%, N = 8,18%
gef. C = 82,98%, H = 8,1%, N = 7,6%

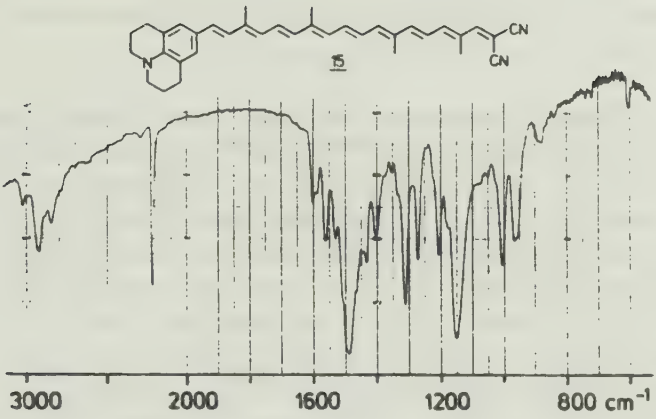
IR-Spektren zeigen folgende Abbildungen 43, 44.

Abb. 43



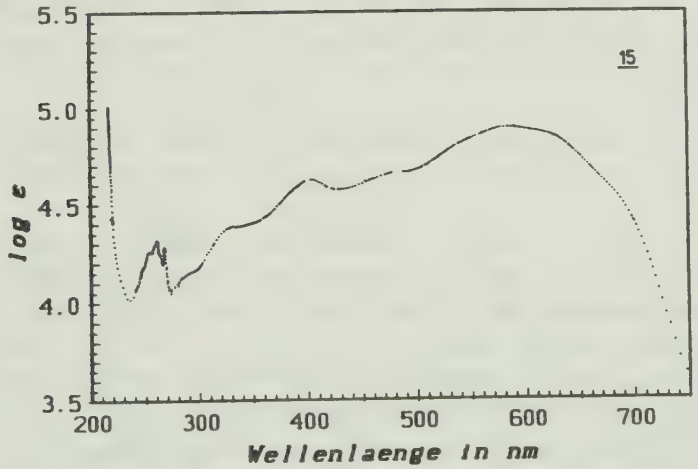
^{13}C-^{1}H-NMR-Spektren siehe ab Seite 39.

Abb. 44



UV-VIS-Spektrum von 15 zeigt Abb. 45 (0,4 mg in 0,1 ml Cyclohexan):

Abb. 45



UV-VIS-Spektrum von 16 (0,36 mg in 0,1 l Ethanol) λ_{max} = 544 nm, E = 0,57.

VII.2.6. Arbeitsvorschrift für 7-(4-Methylthiophenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'diapocarotin (18) und 7-(4-Methoxyphenyl)-7'-(4-nitrophenyl)-7,7'-diapocarotin (17).

Aus 0,4 m mol Nitrobenzylphosphonat (273,23 g/mol) und 17 mg 60% NaH-Dispersion in 20 ml THF wird die dunkelrote-Ylid-Lösung erzeugt. Dazu werden 0,2 m mol Phenylpolyendialdehyd (13 MW: 416,6 g/mol, 12 MW: 400,6 g/mol) in 30 ml THF zugetropft. Es wird für 3h auf 40°C erwärmt. (Umsatz kann durch DC-Kontrolle verfolgt werden). Man läßt abkühlen und gibt 100 ml CH_2Cl_2 dazu, gießt in den Scheidetrichter und wäscht mit 3 Portionen 20 ml gesättigter NaCl-Lösung. Wenn unlöslicher Schlamm in der wässrigen Phase verbleibt, muß diese mehrfach mit CH_2Cl_2 extrahiert werden. Organische Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft.

Die Trennung erfolgt mit Flash-Chromatographie: Säule ϕ = 40 mm, l = 580 mm, wird mit 200 g Kieselgel (0,040-063 mm) aufgeschlämmt, in Trichlorethylen/CH_2Cl_2 8:1 Nach der Trennung erhält man mit ca. 40% Ausbeute 18 und 17.

EA zu 18:

$C_{35}H_{37}NO_2S$ (535,74), ber. C = 78,47%, H = 6,96%, N = 2,61%
gef. C = 76,88%, H = 7,12%, N = 2,19%

zu 17:

$C_{35}H_{37}NO_3$ (519,68), ber. C = 80.89%, H = 7,18%, N = 2,7%
gef. C = 78,92%, H = 7,25%, N = 2,27%

Massenspektroskopie, FD: 18 m/e = 535, 17 m/e = 519

^{1}H-NMR-Spektren siehe Seite 45.

IR-Spektrum 17 [cm^{-1}]: 3030 w, 2970 w, 2920 m, 1603 m, 1592 m, 1582 m, 1509 vs, 1335 vs, 1250 m 964 s.

IR-Spektrum von 18 zeigt Abb. 46:

UV-VIS-Spektrum 18 (0,45 mg im 0,1 l CH_2Cl_2) λ_{max} = 501, E = 0,66, λ = 349 nm, E = 0,17.

UV-Vis-Spektrum von 17 zeigt Abb. 47 (0,41 mg in 0,1 l Cyclohexan).

Abb. 46

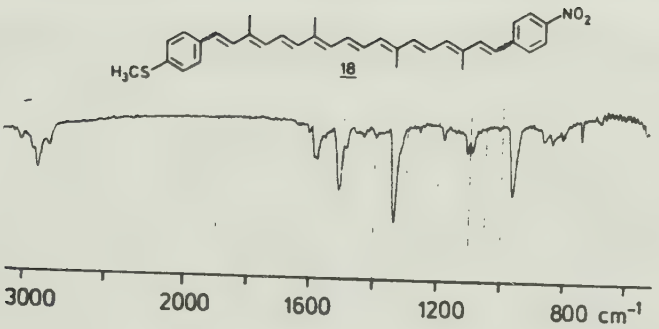
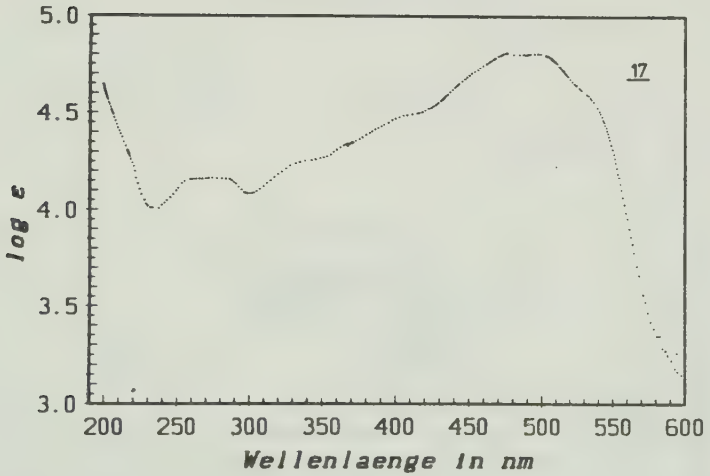

NO_2
H_3CS
18
3000
2000
1600
1200
800 cm^{-1}

Abb. 47

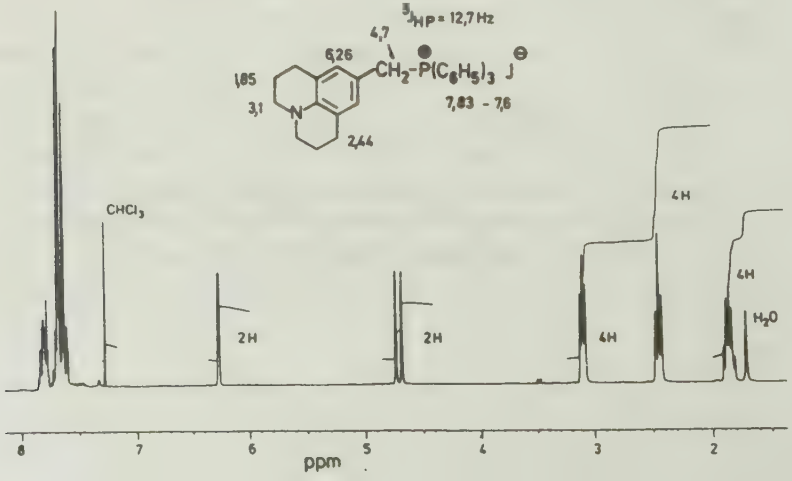

5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
log ε
17
200
250
300
350
400
450
500
550
600
Wellenlaenge in nm

VII.3. Phosphoniumsalze und Phosphonate

VII.3.1. Julolidylmethylentriphenylphosphoniumjodid

Es wird ein Verfahren zur Darstellung von N,N-Dimethylaminophenylmethylentriphenylphosphoniumjodid (75) auf Julolidin angewendet. 10 g Julolidin (173,26), frisch destilliert, werden mit 4,7 g 37% wässrigem Formalin (30,03), 15,13 g Triphenylphosphan (262,29), 9,58 g Kaliumjodid (166,01), 43 ml Chloroform, 11,34 g Essigsäure und etwas Wasser, 3 Wochen bei Raumtemperatur und gelegentlichem Rühren stehengelassen. Dann wird mit 10 g Na_2CO_3, gelöst in 50 ml Wasser, die wässrige Phase auf pH = 9 gestellt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase wird getrocknet (Na_2SO_4) und mit Ether versetzt. Vom braunen ausgefallenen Produkt wird dekantiert und der Rückstand mit Ethanol in der Wärme gelöst (80-100 ml), dazu gibt man etwas Aktivkohle. Nach 30 min. wird warm abgenutscht, die Lösung kaltgestellt. Die nadelförmigen Kristalle werden abgesaugt. Einengen der Mutterlauge ergibt weiteres Produkt. Schließlich erhält man nach Trocknen im Hochvakuum 22 g des Phosphoniumsalzes (66%), das bei ca. 1-2h Stehen an Luft braun gefärbt wird. Die Verbindung wird unter Schutzgas aufbewahrt.

Abb. 48



EA:

$C_{31}H_{31}NJP$(578,47), ber. C=64,37%, H=5,4%, N=2,42%, J=22,46%
gef. C=63,37%, H=5,33%, N=2,37%, J=20,97%

^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die vorstehende Abb. 48.

VII.3.2. 4-Methylthiophenylmethylentriphenylphosphoniumchlorid

8 g 4-Methylthiobenzylchlorid (172,68) und 12,15 g Triphenylphosphan werden in 20 ml Toluol 6h am Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht mit Toluol und trocknet im Hochvakuum bei 50°C. Man erhält 17 g Phosphoniumsalz (85%).
^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 8,07 - 7,52 ppm (m, 15 H), 7,03 ppm (s, 4HH), 5,52 ppm (d, $^3J_{pH}$ = 14 Hz, 2H), 2,4 ppm (s, 3 H).

VII.3.3. 4-Methylthiobenzylchlorid

Es wird hier eine Methode angewendet, die - vom Alkohol ausgehend - Dimethylsulfid und N-Chlorsuccinimid als Hilfsreagenzien einsetzt (76).

14,3 g N-Chlorsuccinimid (133,83) wird in 300 ml CH_2Cl_2 suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dazu wird 6,84 g (8,08 ml) Dimethylsulfid (62,17) getropft. Die farblose Suspension wird auf -20°C gekühlt und dann 15 g 4-Methylthiobenzylalkohol (154,23) in 80 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 45 min. zugetropft. Man läßt auf 0°C kommen, rührt weitere 2h und gießt die Reaktionslösung in den Scheidetrichter. Man wäscht mit eiskalter NaCl-Lösung, trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit kaltem Petrolether (200 ml) versetzt. Ausgefallene farblose Substanz wird abfiltriert, die Lösung erneut eingedampft. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation fraktioniert. Hauptfraktion siedet bei 80°C p ~ 10^{-2} mbar. Die Menge der farblosen Flüssigkeit beträgt 14,6 g (87%).

^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 7,3 ppm (s, 4 H), 4,55 ppm (s, 2 H), 2,47 ppm (s, 3 H).

VII.3.4. 4-Methoxyphenylmethylentriphenylphosphoniumbromid

5 g Methoxybenzylbromid (201,1) und 6,52 g (Triphenylphosphan (262,29) werden in 20 ml Toluol gelöst (Reaktionsgefäß erwärmt sich). 1h wird bei 60°C gerührt und läßt dann abkühlen. Die farblose Substanz wird abgesaugt, etwas mit Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 10,2 g isoliert (88%).
^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 7,93 ppm-7,5 ppm (m, 15 H), 7,05 ppm (d,d $^3J_{HH}$ = 8,4 Hz, $^4J_{HH}$ = 2,2 Hz, 2 H), 6,65 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 8,4 Hz, 2 H), 5,22 ppm (d, $^3J_{PH}$ = 14 Hz, 2 H), 3,72 ppm (s, 3 H).

VII.3.5. 4-Methoxybenzylbromid (77)

20 g Methoxybenzylalkohol (138,17) werden in 300 ml Petrolether, 500 ml CCl_4, 1,3 ml Pyridin gelöst und auf -30°C abgekühlt. Dazu wird eine Lösung von 16 g (5,54 ml) Phosphortribromid (270,7) und 35 ml Petrolether in 30 min. zugetropft. Die Mischung wird bei -25°C 30 min. gerührt, dann läßt man auf 20°C kommen während 1h. Es wird in 100 ml eiskaltes Wasser gegeben, die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird 2 mal mit 20 ml Petrolether extrahiert. Die organischen Extrakte werden je einmal mit 100 ml $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das gelbliche Öl wird mit 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert (52°C p ~ 10^{-2} mbar). Es werden 22 g Produkt isoliert (75%).
^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 7,26 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 8,4 Hz, 2 H), 6,78 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 8,4 Hz, 2 H), 4,4 ppm (s, 2 H), 3,76 ppm (s, 3 H).

VII.3.6. 4-Nitrobenzylphosphonsäurediethylester

6,25 g Nitrobenzylbromid (216,04) und 4,9 g (Triethylphosphit (166,16) werden zusammen 2h auf 160°C erhitzt. Die resultierende gelbliche Flüssigkeit wird in der Kugelrohrdestille fraktioniert.
1. Fraktion bei 95°C ($p \sim 10^{-2}$ mbar) farblose Substanz (0,6 g),
2. Fraktion bei 165°C-170°C ($p \sim 10^{-2}$ mbar) gebliche Flüssigkeit 6,1 g (77%).
^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz) der zweiten Fraktion: 8,21 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 8,6 Hz, 2 H), 7,43 ppm (d,d, $^3J_{HH}$ = 8,6 Hz, $^4J_{HH}$ = 2,4 Hz, 2 H), 4,15 ppm, 4,02 ppm (2xq, 4H), 3,3 ppm (d, $^3J_{HP}$ = 22 Hz, 2 H), 1,28 ppm (t, 6 H).

VII.3.7. 4-N,N-Dimethylaminophenyl-dicyanoethen (79)

0,5 g N,N-Dimethylaminobenzaldehyd (149,19), 0,22 g Malondinitril (66,06) werden in 5 ml THF und 2 ml Ethanol gelöst. Dazu werden 0,1 ml Piperidin gegeben. Nach 5-8 min. fällt orange gefärbter Niederschlag aus. Nach 4h wird Ether zugefügt und abgesaugt. Mit Ether wird gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält 0,56 g (85%) Substanz.
EA: $C_{12}H_{11}N_3$ (197,24) ber. C = 73,07%, H = 5,62%, N = 21,3%
gef. C = 73,0%, H = 5,63%, N = 21,49%
IR-Spektrum (cm^{-1}): 2210 vs, 1615 vs, 1568 vs, 1542 s, 1520 vs, 1390 s, 1362 s, 1200 s, 945 m, 930 m, 818 s, 728 m 600m.
^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 7,85 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 9 Hz, 2 H), 7,48 ppm (s, 1 H), 6,71 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 9 Hz, 2 H), 3,15 ppm (s, 6 H).
UV-VIS-Spetrum (0,29 mg in 0,1 ml Cyclohexan), λ_{max} = 413nm, E = 0,83; λ = 398 nm, E = 0,57, λ = 255 nm, E = 0,09, λ = 248 nm, E = 0,1.

VII.4. Synthesen zur Darstellung von Bixindialdehyd (2)

VII.4.1. Reinigung von Bixin (58):

25 g des im Handel erhältlichen Produktes (Smp. 170-175°C) wird mit 200 ml warmem Methanol und 5-10 ml 25% NH_3-Lösung angerührt, abfiltriert und mit Essigsäure gefällt. Der Feststoff wird abgetrennt im Vakuum getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Auf diese Weise werden ca. 5-8 g ziemlich reines Bixin (DC-Kontrolle) gewonnen (getrocknet im Hochvakuum) Smp. 196°C.
IR-Spektrum (cm^{-1}): 3030 w, 2990 w, 2920 w, 1715 vs, 1680 s 1610 vs, 1595 s, 1562 s, 1290 s, 1275 s, 1258 s, 1165 s, 1010 m, 975 m, 965 s, 860 m, 850m.

VII.4.2. Isomerisierung von Bixin (59)

5 g Bixin werden in Essigester suspendiert und mit 0,1 g Jod 1h gekocht. Es wird abfiltriert, der Feststoff mit etwas Essigester gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert (Smp. 216°C). Man erhält 4,5 g Produkt

VII.4.3. all-trans Methylbixin (78)

Zur Erzeugung von Diazomethan wird der Diazalt-Kit der Firma Aldrich verwendet.
In den Destillationskolben werden 1,3 g KOH, 2,2 ml H_2O, 7,7 ml Carbitol und 2,2 ml Ether vorgelegt. In den Tropftrichter wird eine Lösung aus 4,66 g (0,022 mol) p-Toluolsulfonsäuremethylnitrosylamid (214,24 g/mol) in 30 ml Diethylether gegeben. Der Destillationskolben wird auf 70-75°C erwärmt und unter Rühren tropft man langsam die Nitrosamidlösung zu. Ist alles zugegeben, werden weitere 30 ml Ether zugetropft. Das auf 0°C gekühlte Destillat enthält dann Diazomethan in 64-69% Ausbeute.

Das kalte Destillat mit Diazomethan wird einer Lösung aus 5 g (0,013 mol) Bixin (394,49 g/mol) in 200 ml THF zugefügt. Man läßt über Nacht stehen, dampft ein und erhält 5,3 g all-trans-Methylbixin, das noch etwas 9-cis-Methylbixin enthält. (Smp. 200°C).
IR-Spektrum [cm^{-1}]: 3040 w, 2990 w, 2950 w, 2920 w, 1715 vs, 1612 vs, 1597 s, 1560 vs, 1310 s, 1283 s, 1263 s, 1192 s, 1165 vs, 980 s, 925 w.
1H-NMR-Spektrum (60 MHZ): 7,43 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 15,6 Hz, 2 H), 6,86-6,2 ppm (m, 14 H), 5,88 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 15,6 Hz, 2 H), 3,77 ppm (s, 6 H), 2,01 ppm (s, 6 H), 1,98 ppm (s, 6 H) entspricht all-trans-Bixin (29). Ein kleiner Anteil des 9'-cis-Isomeren ist vorhanden: 8,02 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 15,6 Hz, 2 H), 5,92 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 15,6 Hz, 2 H).

VII.4.4. Versuch zur direkten Überführung von Methylbixin in Norbixindinitril 20 (61)

Herstellung der Dimethylaluminiumamidlösung:

In einer Apparatur bestehend aus zwei auf -78°C gekühlten Schlenkgefäßen, die über ein Glasrohr mit zwei Ventilen gegeneinander verschließbar und mit jeweils einem Rückflußkühler versehen sind, die mit einem Umlaufkryostaten auf -78°C gehalten werden, wird im ersten Schlenkgefäß über Na ca 5 ml NH_3 einkondensiert und im zweiten 6,6 ml einer 1,2 M $Al(CH_3)_3$-Lösung in Toluol plaziert. Man läßt NH_3 überkondensieren, ein farbloser Niederschlag bildet sich, der beim langsamen Erwärmen der Lösung auf 22°C und Abdampfen des überschüssigen NH_3 wieder verschwindet.

0,8 g Methylbixin (408,53 g/mol) wird in 80 ml Xylol gelöst. Die frisch bereitete Aluminiumamidlösung wird zugegeben und 14h am Rückfluß gekocht. DC-Kontrolle ergibt, daß noch Methylbixin im Gemisch vorliegt. Es wird weitere 4h gekocht und durch Zugabe von 100 ml H_2O zur abgekühlten Lö-

sung die Reaktion beendet. Dazu werden 30 ml 1N HCl gegeben. Man rührt noch 30 min. und trennt die Phasen. Die wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Es bleibt viel hellroter Schlamm in der wässrigen Phase zurück auch dann, wenn die wässrige Phase alkalisch ist. Die organischen Phasen werden eingedampft, man erhält 60 mg Rohprodukt. DC zeigt noch etwas Methylbixin und eine Fraktion mit höherem R_f-Wert. Flash-Chromatographie (CH_2Cl_2/Essigester 50:1) an Kieselgel (0,043-0,06 mm) ergibt 45 mg der Fraktion mit hohem R_f-Wert. IR-Spektren siehe weiter unten, ebenso ^1H-NMR-Daten.

VII.4.5. Herstellung von Norbixindinitril über Norbixindiamid

Norbixindiamid 25 aus Methylbixin:

Das Aluminiumamid wird bei dieser Umsetzung aus Ammoniumchlorid und Trimethylaluminium hergestellt (63).

Für 2 g (4,9 mmol) Methylbixin (408,53 g/mol) in 400 ml trockenem Toluol, wird die Aluminiumamidlösung hergestellt. Zur Suspension aus 1,57 g (29,4 mmol) NH_4Cl in 50 ml Toluol wird bei 0°C langsam 14,7 ml einer 2M $Al(CH_3)_3$-Lösung (Hexan) zugetropft. Man läßt auf 22°C kommen und rührt bis die Gasentwicklung beendet ist. (1-2h). Die klare Lösung ist dann gebrauchsfertig und wird dem Methylbixin in Toluol zugegeben. Die homogene Lösung wird 18h bei 50-60°C gerührt. Man LäBt abkühlen und hydrolysiert vorsichtig mit 50 ml 1N HCl. Es bildet sich sofort ein ziegelroter Niederschlag. Nach 15 min. Rühren wird abgenutscht, mit mehreren Portionen Wasser und Toluol gewaschen und im Hochvakuum bei 40°C getrocknet. Man erhält 1,75 g Norbixindiamid (in Toluol, CH_2Cl_2, THF, Ethanol, Methanol, Essigester wenig bis unlöslich).

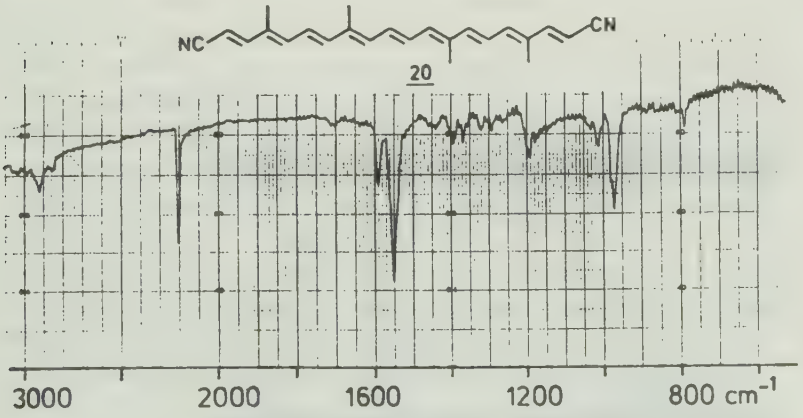
FA: $C_{24}H_{30}O_2N_2$ (378,51), ber. C = 76,16%, H = 7,99%, N=7,4%
gef. C = 74,88%, H = 8,12%, N=7,28%

IR-Spektrum [cm^{-1}]: 3400 s, 3190 s, 3030 w, 2920 w, 1660 vs, 1610 s, 1590 s, 1560 s 1400 s, 972 s, 960 s.

VII.4.6. Norbixindinitril 20 aus Norbixindiamid

Es werden mehrere Methoden untersucht, die Dehydratisierung durchzuführen.

Mit Pyridin und Toluolsulfonsäurechlorid (65): 0,5 g (1,32 mmol) Norbixindiamid (378,51 g/mol) wird in 20 ml Pyriden gegeben. Dazu gibt man 1,0 g (5,3 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid (190,65 g/mol), erwärmt auf 40°C und rührt bei dieser Temperatur 10h. Es entsteht eine homogene Lösung. Pyridin wird im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand in 150 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und 3 mal mit 50 ml 1H HCl gewaschen, dann 3 mal mit 5% NaOH-Lösung (50 ml) gewaschen. Über Na_2SO_4 wird getrocknet und auf 15-20 ml Lösung eingeengt. Dieses Volumen wird zur Trennung für MPLC verwendet. Säule ϕ = 49 mm, L = 460 mm, Kieselgel (0,015-0,04 mm) und als Laufmittel durch DC ermittelt, CH_2Cl_2/Essigester 50:1 (R_f = 0,42). Der Arbeitsdruck liegt bei 10-15 bar, bei einem Kolbenhub von 100% ist die Durchflußrate 29 ml/min. Es werden 0,32 g Produkt nach der Trennung und Trocknung isoliert (70% Ausbeute) Abb. 49

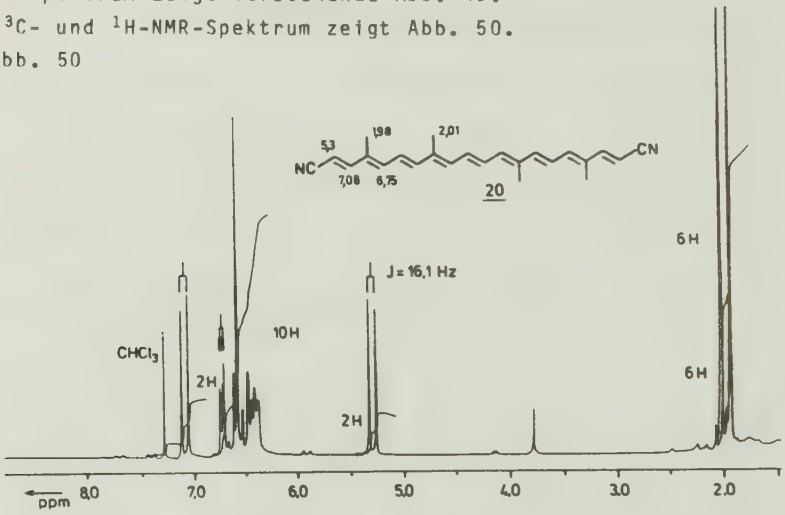


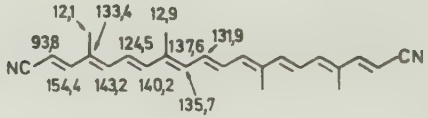
EA: $C_{24}H_{26}N42,48$) ber. C = 84,17%, H = 7,65%, N = 8,18%
gef. C = 83,96%, H = 7,7%, N = 8,05%

IR-Spektrum zeigt vorstehende Abb. 49.

^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Abb. 50.

Abb. 50





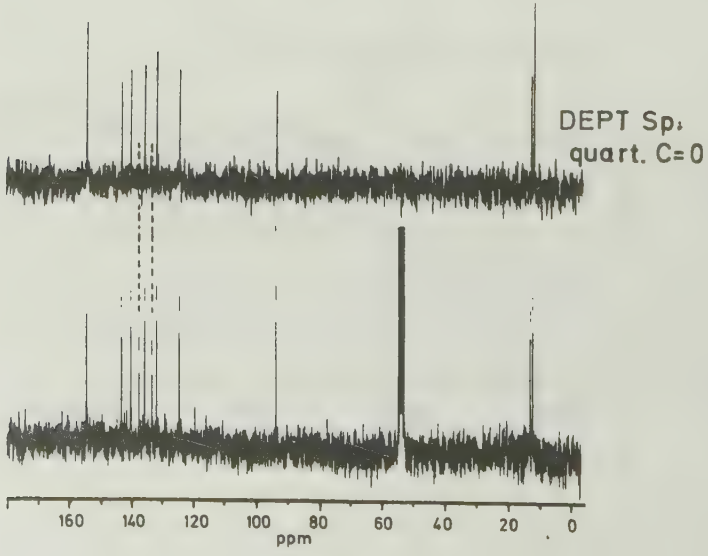
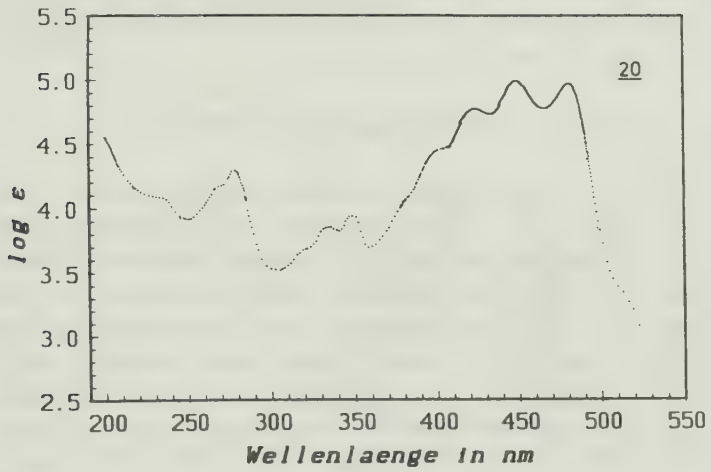


Abb. 51



UV-VIS-Spektrum zeigt Abb. 50 (0,29 mg in 100 ml Hexan)

Dehydratisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin (66):

0,5 g (1,32 mmol) Norbixindiamid (378,51) werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dazu gibt man 0,42 g (5,3 mmol) Pyridin (79,1) und nach 30 min. 0,55 g (2,64 mmol) Trifluoressigsäureandydrid (210,03). Das Kühlbad wird weggenommen und 8h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Reaktionsgemisch wird 100 ml CH_2Cl_2 gegeben und mit 3 Portionen gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und eingeengt. DC-Analyse (Petrolether/Essigester 4:1) zeigt zwei Fraktionen R_{f_1} = 0,63 und R_{f_2} = 0. Das Produktgemisch wird durch Flashchromatographie gereinigt. Von 0,8 g Rohproduktmenge vor der Trennung werden 20 mg der Fraktion mit hohem R_f-Wert isoliert. Das IR-Spektrum entspricht dem Norbixindinitril, wie oben gezeigt. Ausbeute

beträgt 4%. Der Rest ist sehr polar und bleibt in der Startzone zurück, auch dann, wenn zum Laufmittelgemisch Essigester/Methanol 1:1 gewechselt wird.

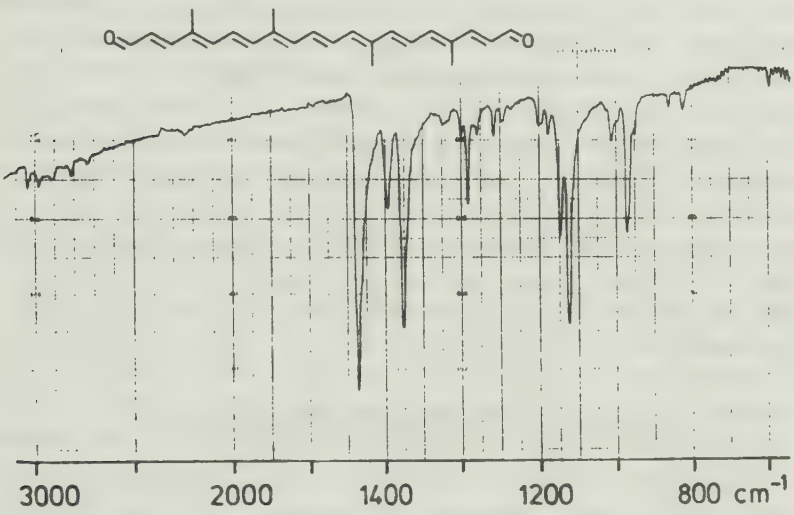
Dehydratisierung mit Chlorsulfonylisocyanat (67):

0,4 g (1,06 mmol) Norbixindiamid (378,51) werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dazu wird 0,43 g (4,23 mmol) Triethylamin (101,19) gegeben und auf 0°C gekühlt. Dann wird 0,45 g (3,18 mmol) Chlorsulfonylisocyanat (141,53) zugetropft. Die Lösung verfärbt sich tief dunkelrot. Man läßt auf 22°C kommen und rührt 4h. Danach wird noch 1h zum Sieden erhitzt. Nach dem die Lösung erkaltet ist, gibt man 50 ml Wasser zu. Nach kräftigem Rühren bildet sich ein brauner Niederschlag, der abfiltriert und mit CH_2Cl_2 extrahiert wird. Die CH_2Cl_2-Extrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft und durch Flashchromatographie gereinigt. Von der Fraktion, die in ihrem R_f-Wert mit dem Norbixindinitril übereinstimmt, werden 80 mg isoliert (29%).

VII.4.7. Bixindialdehyd ? aus Norbixindinitril

0,5 g (1,46 mmol) Norbixindinitril (342,48) werden in 40 ml Hexan gegeben. Die Suspension wird auf 0°C gekühlt. Dazu werden 3 ml einer 1M Diisobutylaluminiumhydridlösung (Hexan) langsam zugetropft. Nach 30 min. Rühren wird die Kühlung entfernt und 1 ml Ethanol zugefügt. Man gibt dazu 4,5 ml 2N H_2SO_4 und 60 ml THF. Nach 3h wird mit 3 Portionen 20 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. DC-Analyse (Laufmittelgemisch CH_2Cl_2/Essigester 20:1) zeigt im wesentlichen zwei Produkte R_{f_1} = 0,57, R_{f_2} = 0,2. Die Trennung wird auf MPLC-Analyse, wie schon beschrieben, durchgeführt (Eluent: CH_2Cl_2/Essigester 20:1). Als erste Fraktion werden 70 mg Substanz erhalten. Nach Vergleich der chromatographischen Eigenschaften handelt es sich um die Ausgangsver-

bindung. Die zweite Fraktion ergibt nach dem Trocknen im Vakuum 0,38 g Bixindialdehyd (75%).
Abb. 52



EA: $C_{24}H_{28}O_2$ (348,48), ber. C = 82,72%, H = 8,1%
gef. C = 81,68%, H = 8,23%
IR-Spektrum zeigt die vorangestellte Abb. 52.
^{1}H-NMR-Spektrum siehe Seite 59 Abb. 33

VII.5. Versuche zur partiellen Reduktion von Methylbixin

VII.5.1. Reduktion mit Natrium-bis-ethoxymethoxyaluminium-hydrid

0,3 mg (0,73 mmol) Methylbixin (408 ,53) werden in 50 ml THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. 2 ml einer 3,5 M SMEAH-Lösung in Toluol werden in 10 ml Toluol gegeben. Davon werden 2,5 ml zur gekühlten Lösung des Methylbixins getropft. Nach 30 min. werden ca. 2 ml der Reaktionslösung entnommen, mit

ein paar Tropfen 1N HCl versetzt und in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, getrennt, über etwas Na_2SO_4 getrocknet und mit DC analysiert (Laufmittel Petrolether/Essigester 1:1). Man findet nur eine Fraktion (R_f= 0,63), die dem Methylbixin entspricht. Die Temperatur wird erhöht (-30°C, 0°C), es wird wie vorher untersucht, ob eine Reaktion stattfindet. Dies ist nicht der Fall. Die Reaktion setzt bei ca. 40°C ein. Die DC-Analyse zeigt dann eine Fraktion mit hohem R_f-Wert (0,63), der Methylbixin entspricht, und Fraktionen mit sehr niedrigem R_f-Wert, die gelb gefärbt sind und nicht dem Bixindialdehyd entsprechen können. Wenn die Reaktion in Suspension durchgeführt wird (Hexan) sind die Verhältnisse ähnlich wie oben. Erst bei 40-50°C setzt die Reduktion ein und führt zum gleichen Ergebnis.

VII.5.2. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid

0,3 g Methylbixin werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. Dazu gibt man tropfenweise 1,6 ml 1M Diisobutylaluminium-Lösung (CH_2Cl_2). Wie im vorigen Experiment beschrieben, werden Proben (ca. 2 ml) entnommen, um die Reaktion zu verfolgen. Nach 30 min. erhält man ein Gemisch bestehend aus zwei Produkten. DC-Analyse (Laufmittel CH_2Cl_2/Essigester 10:1) zeigt ein Produkt mit hohem R_f=Wert (0,74), der dem mitgelaufenen Methylbixin identisch ist. Die zweite Fraktion mit gelber Farbe hat den R_f-Wert von 0,48. Nach 70 min. Reaktionszeit wird eine dritte gelbe Komponente beobachtet. R_f=0,18. Bei diesen beiden Fraktionen handelt es sich ebenfalls nicht um partiell reduzierte Produkte.

Das Experiment wird in 20 ml Hexan mit 0,1 mg Methylbixin (0,24 mmol) wiederholt. Zur auf -78°C gekühlten Suspension werden 0,48 ml 1M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (He-

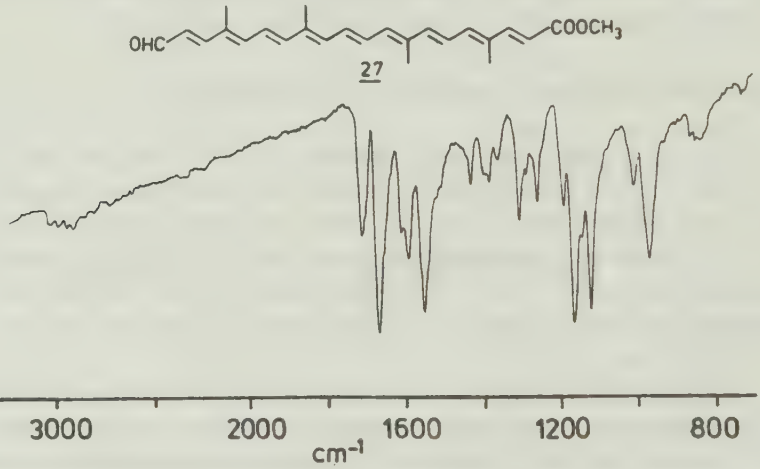
xan) gegeben. Die DC-Kontrolle der Reaktion nach 30 min. gibt die gleichen Ergebnisse wie oben. Nach 60 min. wird die Reaktionslösung mit 2 ml Methanol versetzt. Die Kühlung wird entfernt. Zur Suspension werden 50 ml CH_2Cl_2 gefügt. Im Scheidetrichter wird die organische Phase mit 10 ml 1N HCl geschüttelt, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Trennung mittels Flashchromatographie (Eluent Essigester/Petrolether 4:1) ergibt nach dem Trocknen der Hauptfraktion 40 mg, die Methylbixin entspricht.

VII.5.3. Reduktion mit modifiziertem SMEAH (71)

Für 0,38 g (0,93 mmol) Methylbixin in 80 ml THF werden 3,72 mmol eines modifizierten SMEAH benötigt. Dazu werden 2,2 ml 3,5 M SMEAH-Lösung (Toluol) in 20 ml Toluol gegeben und auf 0°C gekühlt. Tropfenweise werden dazu 0,75 g (7,5 mmol) N-Methylpiperazin (100,17) gegeben. Nach ca. 1h ist die Gasentwicklung beendet und die Lösung ist zum Gebrauch fertig.

Zur auf 0°C gekühlten Lösung des Methylbixins werden 11 ml des abgewandelten SMEAH's gegeben. Nach 25 min. Reaktionszeit werden 2 ml der Reaktionslösung entnommen und wie oben aufbereitet für die DC-Kontrolle (Laufmittel CH_2Cl_2/Essigester 5:1). Man erkennt 5 verschiedene Fraktionen. R_{f_1} = 0,83, R_{f_2} = 0,77, R_{f_3} = 0,71, R_{f_4} = 0,07, R_{f_5} = 0,04. Die ersten drei sind rot gefärbt, während die letzten beiden gelb sind. Die erste Fraktion entspricht dem Methylbixin, während die nächsten beiden partiell reduzierten Produken entsprechen. Nach 3h bei -10°C ist Methylbixin fast vollständig verbraucht. Die Reaktion wird beendet. Man gibt 10 ml MeOH dazu und dann 200 ml CH_2Cl_2 und 50 ml 1N HCl. Man schüttelt im Scheidetrichter gut durch und trennt die Phasen voneinander. Dies kann durch die fast gleiche Färbung der wässrigen sowie der organischen Phase erschwert sein. Die organische Phase wird mit gesättiger NaCl-Lösung gewaschen und über

Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Für die Trennung des Gemisches wird in 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen.
Mit Flashchromatographie wird getrennt (Eluent: CH_2Cl_2/Essigester 10:1). Es wird wenig Methylbixin als erste Fraktion erhalten. Die zweite Fraktion ergibt nach dem Eindampfen und Trocknen 24 mg (7%), die dritte Fraktion 26 mg (8%).
IR-Spektrum der zweiten Fraktion zeigt Abb. 53:



IR-Spektrum der dritten Fraktion ist identisch mit Abb. 52, ebenso das ^{1}H-NMR-Spektrum mit Abb. 33 Seite 59.

Die oben beschriebene Reaktion wird in ihren Reaktionsbedingungen variiert. Bei -40°C ist keine Umsetzung durch die DC-Kontrolle erkennbar. Wählt man kürzere Reaktionszeiten (1h, 2h) wird mehr Methylbixin zurückgewonnen, die Stoffmenge der beiden folgenden Fraktionen ist jedoch ähnlich wie oben angeführt.

Nimmt man statt N-Methylpiperidin als sekundäres Amin das größere Piperidinopiperidin und läßt die Reaktion bei 0°C 1h laufen, erhält man ähnliche Ergebnisse, wie bereits oben dargestellt.

VII.5.4. Reduktion mit Bis-N-Methylpiperazinylaluminiumhydrid (73)

Für 0,21 g (o,51 mmol) Methylbixin wird das Reagenz zur Reduktion bereitet. 55,8 mg (1,02 mmol) $AlH_3 \cdot 1/3\ O(C_2H_5)_2$ werden in 15 ml THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Dazu werden langsam 0,2 g (2,04 mmol) N-Methylpiperazin (100,17 g/mol) getropft. Nach ca. 2h ist die Gasentwicklung beendet und eine klare Lösung entstanden, die zur Lösung des Methylbixins (50 ml THF) gegeben wird. Man kocht 4h am Rückfluß und gibt nach dem Abkühlen der Reaktionslösung 100 ml CH_2Cl_2 hinzu und 50 ml 1N HCl. Im Scheidetrichter wird geschüttelt und die Phasen getrennt. Die saure, wässrige Lösung ist tiefrot gefärbt. Sie wird abgetrennt und alkalisch gestellt. Ein roter Farbstoff fällt aus, der in CH_2Cl_2 gelöst werden kann. Man wäscht mit Na_2CO_3-Lösung, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und dampft ein. Die organische Phase über der sauren Lösung ist schwach rot gefärbt und enthält nach DC-Analyse noch etwas Methylbixin aber kein Bixindialdehyd. Vom Hauptprodukt erhält man 0,16 g.

IR-Spektrum (cm^{-1}): 3030 w, 2930 m, 2850 w, 2790 m, 1630 vs, 1590 s, 1560 s, 1432 s, 1294 s. 1265 s, 1220 s, 1145 s, 1002 s, 975 s.

^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz): 7,48 ppm (d, $^3J_{HH}$ = 15,8 Hz, 2 H), 6,9 - 6,1 ppm (m, 12 H), 3,75 ppm (t, 8 H), 2,48 ppm (t, 8 H), 2,38 ppm (s, 6 H), 2,02 ppm (s, 12 H).

VIII. Literaturliste

1) F.L. Carter ed, Proceedings of the First International Workshop on Molecular Electronic Devices, Washington (1981), Marcel Dekker, New York, 1982.
F.L. Carter ed. Proceedings of the Second International Workshop on Molecular Electronic Devices, Washington (1983), Marcel Dekker, New York, 1984.

2) A. Aviram, M.A. Ratner, Chem.Phys.Lett. 29 (1974), 277.

3) H. Sixl, Phys.Bl. 40 (1984), 35.

4) S. Roth, Solitonen in metallisch leitenden Polymeren, Habilitationsschrift, Karlsruhe 184.

5) H. Bleier, Photoleitung in Polyazetylen - zeitliches Verhalten und Anisotrophie, Dissertation, Stuttgart 1987.

6) H. Kuhn, P.Appl.Chem. 53 (1981), 2105.

7) N.S. Turro, M. Grätzel, A.M. Braun, Angew.Chem. 92 (1980), 213.

8) loc.cit. 1): K.M. Ullmer, Proc. of the First Workshop, S. 213.

9) S. Roth, Z.Phys. B. - Condensed Matter 64 (1986), 25.

10) D.S. Williams, Angew.Chem. 96 (1984), 637.

11) H. Hermann, F.W. Grevels, A. Henne, K. Schaffner, J.Phys.Chem. 86 (1982), 5151.

12) O. Isler ed., Carotenoids, Birkhäuser Verlag, 1971.

13) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, V/1d Offenkettige und cyclische Polyene, En-ine, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1972, 4. Auflage.

14) J. Griffith, Colour and Constitution of Organic Molecules, Academic Press, New York 1976.

15) A. Maercker, Org.Reakt. 14 (1965), 270.
I. Gosney, A.G. Rowley in J.I.G. Cadogan ed., Organophosphorous Reagents in Organic Synthesis, London (1979)

16) W.S. Wadsworth, Jr., Org.Reakt. 25 (1978), 73.
B.J. Walker in J.I.G. Cadogan ed., Organophosphorous Reagents in Organic Synthsis, London (1979).

17) D.J. Ager, Synthesis 1984, 384.

18) T. Cohen et al., J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 3245.

19) A. Pelter, B. Singaram, J.W. Wilson, THL 24 (1983), 635.

20) A. Jones, Org.Reakt. 15 (1967). 204.

21) M. Schlosser, Top.Stereochem. 5 (1970), 1.

22) M. Schlosser, B. Schaub, J. Oliveira-Neto, S. Jeganathan, Chimia 40 (1986), 244.

23) E. Vedejs, K.A. Snoble, J.Am.Chem.Soc. 95 (1973), 5779.
A.B. Reitz, M.S. Mutter, B.E. Maryanoff, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984), 1873.

24) M. Schlosser, K.F. Christmann, L.Ann.Chem. 708 (1967), 1.

25) M. Schlosser, B. Schaub, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982), 5821.

26) B. Schaub, S. Jeganathan, M. Schlosser, Chimia 40 (1986), 246.

27) B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, Phosphorous and Sulfur 27 (1986), 167.

28) A.D. Buss, S. Warren, J.C.S.Chem.Comm. 1981, 100, A.D. Buss, S. Warren, THL 24 (1983), 3931.

29) loc.cit 12, dort B.C.L. Weedon, S. 267.

30) loc.cit 13, S. 21.

31) L. Pauling, Fortschr.Chem.Org.Naturst. 3 (1939), 203.

32) F. Kienzle, P.Appl.Chem. 47 (1976), 183.

33) W.C. Still, J.Org.Chem. 43 (1978), 2933.

34) G. Helmchen, R. Glatz; "Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie", 1978.

35) Th. Leutert, E. Von Arx, J.Chromat. 292 (1984), 333.

36) A. Talamona; "Präparative Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie", Teil 3, Büchi Laboratoriums-Technik GmbH.

37) A. Talamona, E. Stump; "Präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie" Teil 1, Büchi Laboratoriums-Technik GmbH.

38) Ch. J. Pouchert; "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Ed. III, 1981.

39) K. Nakanishi, P.H. Solomon; "Infrared Absorption Spectroscopy", 2. Ed. 1977. Holden-Day Inc.

40) loc.cit 12, dort W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter, S. 189.

41) Pretsch, Clerc, Seibl, Simon; "Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", Springer Verlag 1983.

42) R. Benn, H. Günther, Angew.Chem, 95 (1983), 381.

43) W. Bremser, J. Paust, Org.Magn.Res. 6 (1974), 433.

44) G.P. Moss, P.Appl.Chem. 47 (1976), 97.

45) G. Englert, P.Appl.Chem. 57 (1985), 801.

46) M. Klessinger, Chem.i.u.Zt. 12 (1978), 1.

47) H.H. Jaffe, M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", J. Wiley 1962.

48) B.S. Hudson, B.E. Kohler, K. Schulten, Excited States 6 (1982), 1.

49) loc.cit. 47, S. 229.

50) loc.cit. 14, S. 161.

51) L.A. Sklar, B. Hudson, B. Petersen, S. Diamond, Biochem. 16 (1977), 813.

52) S. Basu, Ad. Quantum Chem. 7 (1964), 289,
A.C. Longuet-Higgins, S.A. Pople, J.Chem.Phys. 27 (1957), 192.
Y. Ooshika, J.Phys.Soc.Spu. 9 (1954), 594.

53) M.H. Hutchinson, L.E. Sutton, J.Chem.Soc. 1958, 4382

54) A. Dulcic, C. Flytzanis, C.L. Tang, D. Pepin, M. Fetizon, Y. Hoppilliard, J.Chem.Phys. 74 (1981), 1559.

55) R.A. Goddbeck, A.S. Twarowski, E.L. Russell, J.K. Rice, R.R. Birge, E. Switkes, D.S. Kliger, J.Chem.Phys. 77 (1982), 3319.

56) R. Kuhn, C. Grundmann, Chem. B. 65 (1932), 898, 1880.

57) U. Schwieter et al., Helv.Chim. A. 49 (1966), 369.

58) R. Kuhn, H. Winterstein, Chem. B. 65 (1932), 1877.

59) R. Kuhn, H. Winterstein, Chem. B. 65 (1932), 650.

60) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, 2. Aufl. 1983, S. 158.

61) J.L. Wood, N.A. Khatri, S.M. Weinreb, THL 51 (1979), 4907.

62) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Carbonsäuren und Carbonsäurederivate, E 5, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985, 4. Aufl. S. 983.

63) J. Levin, E. Turos, S.M. Weinreb, Synth.Comm. 12 (1982), 989.

64) loc.cit. 62, Teil 2, S. 1330.

65) C.R. Stephens, E.S. Biano, F.S. Pilgrim, J.Am.Chem.Soc. 77 (1955), 1701.

66) F. Campagna,A. Carotti, G. Casini, THL 49 (1977), 1813.

67) G.A. Olah, Y.D. Vankar, A. Garcia-Luna, Synth. 1979, 227.

68) H.H. Haeck, T. Kralt, R. 85 (1966), 343.

69) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Aldehyde, E 3, G. Thieme Verlag 1983, 4. Aufl., S. 424.

70) J. Malek, M. Cerny, Synthesis 1972, 217.

71) R. Kanazawa, T. Tokoroyama, Synthesis 1976, 526.

72) E. Winterfeld, Synthesis 1975, 617.

73) M. Muraki, T. Mukaiyama, Chem.Lett. 1975, 215.

74) IUPAC-Comm., P.Appl.Chem. 47 (1975), 407.

75) H. Bredereck, Chem.Ber, 106 (1973), 3732.

76) E.S. Corey, THL 1972, 4339.

77) Cooper et al., J.Chem.Soc. 1963, 5637.

78) Karrer et al. Helv.Chim. A. 12 (1929), 753.

79) Horner et al. L.Ann.Chem. 591 (1955), 69.

80) F. Kajzar, S. Etemad, G.L. Baker, S. Messier, Synth.Met. 17 (1987), 563.

81) Hermann Schier hat LB-Schichten mit all-trans Bixin und Arachinsäure präpariert. Man findet sehr charakteristisch die Polarisation des $\pi \rightarrow \pi^*$-Überganges in den geordneten Polyenen (entlang der Polyenketten).

DANKSAGUNG

Bei Herrn Prof. Dr. Michael Hanack möchte ich mich für die Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit herzlich bedanken, auch dafür, daß der Abschluß des Promotionsverfahrens zum Urlaubstermin möglich war.

Bei Herrn Prof. Dr. Ernst Bayer möchte ich mich für die Übernahme des Mitberichters bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Siegmar Roth für die Schaffung der guten Arbeitsmöglichkeiten am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Ebenso für sein Bemühen das Wissen des Physikers mit dem Chemiker zu teilen und für das kritische Lesen des Manuskriptes.

Den Herren Bernhard Vogler und Franz Totter von der Universität Hohenheim sei herzlich gedankt für die Aufnahme der NMR-Spektren, um damit einen sehr wichtigen Teil der Strukturaufklärung zu ermöglichen.

Allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe möchte ich danken für die vielfältige Unterstützung, den Physikern Hartmut Bleier, Dietrich Schäfer-Siebert, Yueqiang Shen. Im technischen Bereich den Herren Manfred Schmid, Mathias Kaiser, im EDV-Bereich Herrn Joachim Greiner für die Digitalisierung der UV-VIS-Spektren und für das Schreiben des letzten Teils dieser Arbeit Frau Andrea Stark-Hauser.

Frau Heide Lindenberger danke ich für die Fachgespräche und manch nützlichen Rat, ebenso für das kritische Lesen eines Teiles des Manuskriptes.

Herrn Hermann Schier danke ich für sein Engagement beim Verbessern der MPLC-Anlage und für die anregenden fachlichen Diskussionen.

Herrn Uwe Kardorff danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und die große Bereitschaft allerlei Dienste zu übernehmen, ebenso für das kritische Lesen eines Teiles des Manuskriptes.

Für die Erstellung der vielen UV-VIS-Spektren danke ich Herrn Alf Breitschwerdt.

Den größten Teil dieser Arbeit schrieb Frau Margot Raatz. Für ihre Geduld und Mühe möchte ich mich ganz besonders bedanken.

Für die Erstellung der Elementaranalysen danke ich der Arbeitsgruppe von Dr. Rozdzinski an der Universität Stuttgart.

Die Anfertigung dieser Arbeit erfolgte am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart und wurde durch ein Stipendium der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Dafür danke ich recht herzlich.

Schließlich gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, die meinen beruflichen Werdegang immer unterstützt haben. Meiner lieben Frau danke ich für die Geduld, insbesondere während der Abfassung des Manuskriptes, denn in dieser Zeit hat sie mich besonders gebraucht.

LEBENSLAUF

12. Februar 1953	in Schwenningen geboren als Sohn von Joachim Göhring, Maschinenschlosser, und Barbara Göhring, geb. Schmid, Hausfrau;
1960-1968	Besuch der Grund- und Hauptschule;
1968-1972	Lehre zum Elektromechaniker/Rdf.;
1972-1973	Fachschulreife an der Berufsaufbauschule;
1973-1974	Bundeswehr;
1974-1977	Besuch des Technischen Gymnasiums, Abschluß mit der fachgebundenen Hochschulreife;
September 1977	Beginn des Chemiestudiums an der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Im Sommersemester 1978 Wechsel von Gießen nach Tübingen;
Juli 1983	Hauptdiplomprüfung;
1983-1984	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema "Versuche zur Darstellung von orientiertem Polyazetylen" unter Anleitung von Professor M. Hanack und Dr. S. Roth.

1984-1987	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Professor Dr. M.Hanack und Dr. S.Roth am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mit Promotionsstipendium der Max-Planck-Planck-Gesellschaft.
5. September 1986	Eheschließung mit Michaela Hakenjos.
29. Juli 1987	Geburt unseres Sohnes Jonas.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Bayer, Brendle, Eckstein, Gauglitz, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hoffmann, Hoppe, Hübner, Jung, Karfunkel, Krauß, Kunze, Lindner, Lorenz, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Pommer, Rundel, Scharmann, Schurig, Seelig, Staudt, Stegmann, Strähle, Suhr, Voelter, Zeil.

Seines Ursprungs und seines Zieles in Gott beraubt, rotiert die Welt, einem abgesprengten Weltkörper gleich, um sich selbst, zerreibt sich an sich selbst und verbrennt. Die Liebe zu Gott und zum Nächsten, zu der der Mensch geschaffen ward, ist Urgewalt. Ziellos geworden, zerbrennt sie in ihrem eigenen Feuer.

Paul Schütz

druck:riek max-planck-institut fkf